Dieter Rothe

Physikalische und chemische Charakterisierung der Rußpartikelemission von Nutzfahrzeugdieselmotoren und Methoden zur Emissionsminderung

Lehrstuhl für Hydrochemie, Hydrogeologie und Umweltanalytik der
Technischen Universität München

Physikalische und chemische Charakterisierung der Rußpartikelemission von Nutzfahrzeugdieselmotoren und Methoden zur Emissionsminderung

Dieter Rothe

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:		Univ.-Prof. Dr. M. Schuster
Prüfer der Dissertation:	1.	Univ.-Prof. Dr. R. Nießner
	2.	Univ.-Prof. Dr. J. A. Lercher

Die Dissertation wurde am 15.11.2005 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 01.02.2006 angenommen.

Veröffentlichungen

Jacob, E., W. Gotre, D. Rothe, F. Rammer, K. Richter, „Einfluß des Motorenöls auf die Emissionen von Dieselmotoren mit Abgasnachbehandlung“, H. P. Lenz (Hrsg.) 22. Internationales Wiener Motorensymposium, 28.-29. April 2001, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 12, Nr. 455, Band 1, Düsseldorf, VDI-Verlag, S. 286-301, 2001

Jacob, E., N. D'Alfonso, A. Döring, S. Reisch, D. Rothe, R. Brück, P. Treiber, „PM-KAT®: Nichtblockierende Lösung zur Minderung von Dieselruß für EuroIV-Nutzfahrzeugmotoren“, H.P. Lenz (Hrsg.) 23. Internationales Wiener Motorensymposium, 25.-26. April 2002, Band 2: Fortschritt-Berichte VDI Reihe 12 Nr. 490 Düsseldorf: VDI-Verlag, S. 196-216, 2002

Jacob, E., D. Rothe, R. Schlögl, D. S. Su, J.-O. Müller, R. Nießner, C. Adelhelm, A. Messerer, U. Pöschl, K. Müllen, C. Simpson, Z. Tomovic, “Dieselruß: Mikrostruktur und Oxidationskinetik“, H. P. Lenz (Hrsg.) 24. Internationales Wiener Motorensymposium, 15.-16. Mai 2003, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 12, Düsseldorf VDI-Verlag,, Nr. 539, Band 2, S. 19-45, 2003

Schindler, W., C. Haisch, H. Beck, R. Nießner, E. Jacob, D. Rothe, “A Photo-acoustic System for Time Resolved Quantification of Diesel Soot Emissions”, *SAE Technical Paper* Series, 2004-01-0968, 2004

Messerer, A., D. Rothe, U. Pöschl, R. Niessner, “Advances in the Development of Filterless Soot Deposition Systems for the Continuous Removal of Diesel Particulate Matter”, *Topics in Catalysis* , **30/31**, S. 247-250, 2004

Su, D. S., J.-O. Müller, R. Jentoft, D. Rothe, E. Jacob, R. Schlögl, „Fullerene-like Soot from EuroIV Diesel Engine: Consequences for Catalytic Automotive Control“, *Topics in Catalysis*, **30/31**, S. 241-245, 2004

Su, D. S., R. E. Jentoft, J.-O. Müller, D. Rothe, E. Jacob, C. Simpson, K. Müllen, A. Messerer, U. Pöschl, R. Nießner, R. Schlögl, “Microstructure and Oxidation Behaviour of EURO IV Diesel Engine Soot: a Comparative Study with Synthetic Model Soot Substances”, *Catalysis Today,* **90**, 1-2, S. 127-132, 2004

Rothe, D., F. I. Zuther, E. Jacob, A. Messerer, U. Pöschl, R. Niessner, C. Knab, M. Mangold, C. Mangold, “New Strategies for Soot Emission Reduction for HD Vehicles”, *SAE Technical Paper Series*, 2004-01-3024, 2004

Rothe, D., A. Pappenheimer, R. Lämmerman, E. Jacob, „Ein Abgasnachbehandlungssystem für Euro 4 bei Nutzfahrzeugmotoren“, *MTZ Motortechnische Zeitschrift*, **66**, Heft Juni, S. 444-459, 2005

Messerer, A., D. Rothe, R. Nießner, U. Pöschl, „Kinetische Betrachtungen und Modellrechnungen zur kontinuierlichen Regeneration von NFZ-Dieselrußpartikelabscheidesystemen“, *CIT Chemie Ingenieur. Technik*, **77**, 7,S. 881-886, 2005

Danksagungen

Diese Arbeit entstand in der Zeit vom Juni 2000 bis Dezember 2004 bei der MAN Nutzfahrzeuge AG in Nürnberg in der Motorenvorentwicklungsabteilung. Die wissenschaftliche Leitung oblag Herrn o. Univ.-Prof. Dr. Reinhard Nießner am Lehrstuhl für Hydrogeologie, Hydrochemie und Umweltanalytik (Institut für Wasserchemie und chemische Balneologie) der Technischen Universität München.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Reinhard Nießner für die interessante Aufgabenstellung und für die großen Freiheiten mit denen ich meiner Arbeit nachgehen konnte.

Ich möchte allen Mitarbeitern des Institutes danken die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben. Dank gebührt hier dem Leiter Herrn Dr. Ulrich Pöschl sowie allen Mitgliedern der Aerosolforschungsgruppe. Hierbei habe ich besonders Herrn Dipl.-Ing. Armin Messerer zu danken mit dem ich 1,5 Jahre am Institut forschen durfte.

Bei der MAN Nutzfahrzeuge AG in Nürnberg möchte ich allen Mitarbeitern der Abteilung Motorenvorentwicklung danken die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben. Dank gebührt hier dem Leiter der Motorenvorentwicklung Herrn Dipl.-Ing. Roland von Hoerner und dem Leiter der Abgasnachbehandlungsgruppe Herrn Dipl.-Ing. Gerhard Emmerling. Herrn Dr. Eberhard Jacob gebührt besonderer Dank für die Ermöglichung und Betreuung der Arbeit. Für die gute Zusammenarbeit möchte ich den Herren Dipl.-Ing. Frank Ingo Zuther, Dipl.-Ing. Stephan Reisch, Dipl.-Ing. Andreas Pappenheimer und Dipl.-Ing. Jürgen Lorenz danken. Für handwerkliche Unterstützung bei den Motorenversuchen danke ich den Herren Tobias Fleischmann, Lothar Englmann und Simone Avitabile.

Für Hilfe bei der Korrektur der Arbeit sowie den üblichen WORD-Problemen danke ich den Herren Dr.-Ing. Joachim Weiß, Dipl.-Ing. Dirk Weberskirch und Herrn Dipl.-Ing. Marco Tilinski.
Dank gebührt auch meinem Bürokollegen Herrn Dipl.-Ing. Andreas Döring für die zahlreichen wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Diskussionen.

Zum Schluß möchte ich noch meinen Eltern für die Unterstützung danken.

Abkürzungsverzeichnis:

AGR	:	Abgasrückführung
ASE	:	Accelerated Solvent Extraction
b_e	:	spezifischer Kraftstoffverbrauch
CLD	:	Chemolumineszenz Detektor
CPC	:	Condensation Particle Counter
CR	:	Common Rail
CRT	:	Continuous Regeneration Trap
CLS	:	Classical Least Square
DMA	:	Differential Mobility Analyzer
DPM	:	Diesel Particulate Matter
EDC	:	Electronic Diesel Control
EC	:	Elemental Carbon
EEV	:	Enhanced Environmental Friendly Vehicle
ELPI	:	Electrical Low Pressure Impactor
ELR	:	European Load Response Test
ESC	:	European Stationary Cycle
ETC	:	European Transient Cycle
EU	:	Europäische Union
Fa.	:	Firma
FBR	:	Flat Bed Reactor
FID	:	Flammenionisationsdetektor
FSN	:	Filter Smoke Number
GD-KAT	:	Gesteuerter Diesel-Katalysator
GC	:	Gaschromatographie
GC-MS	:	Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion
HC	:	Hydrocarbon
ICP-MS	:	Induktiv gekoppelte Plasmaspektrometrie mit MS Detektion
ICP-OES	:	Induktiv gekoppelte Plasmaspektrometrie mit OES Detektion
INSOF	:	Insoluble Fraction
LDMA	:	Long-DMA
LII	:	Laser Induced Incandecense
MFC	:	Mass Flow Controller

MS	:	Massenspektrometrie
NDIR	:	Nichtdispersive Infrarotanalyse
NDMA	:	Nano-DMA
Nfz	:	Nutzfahrzeug
OC	:	Organic Carbon
OES	:	Optische Emissionsspektroskopie
PAK	:	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PASS	:	Photo Acoustic Soot Sensor
PM	:	Particulate Matter
$PM_{2.5}$	:	PM $< 2,5$ µm
PM_{10}	:	PM < 10 µm
PM-KAT	:	Particulate Matter Katalysator (eingetragenes Warenzeichen)
SCR	:	Selective Catalytic Reduction
SEM	:	Scanning Electron Microscopy
SMPS	:	Scanning Mobility Particle Sizer
SOF	:	Soluble Organic Fraction
SZ	:	Schwärzungszahl
TDMA	:	Tandem-DMA
TDPBMS	:	Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer
TXRF	:	Total Refection X-Ray Florescence Spectroscopy
VDMA	:	Verband der deutschen Maschinen- und Anlagenbauer
VFI	:	VDMA Gesellschaft für Forschung und Innovation
VOF	:	Volatile Organic Fraction

1. Einleitung

Zu den „klassischen“ Luftschadstoffen gehört neben Schwefeldioxid (SO_2), Stickoxiden (NO_x) und Ozon (O_3) auch der „Staub“, genauer der Schwebstaub. Wie bei den anderen Luftschadstoffen konnte auch beim Schwebstaub in den vergangenen Jahren in Deutschland der Ausstoß und die auf Mensch und Umwelt einwirkende Belastung erheblich verringert werden. Dennoch ist gerade der Schwebstaub zurzeit wieder in die Diskussion geraten, weil es neue Erkenntnisse über die gesundheitlichen Wirkungen des Staubes gibt [1, 2, 3] und in Europa schärfere Grenzwerte gesetzt wurden [4], die unter anderem die Pflicht zur Aufstellung von Luftreinhalteplänen in Städten und Gemeinden vorsieht. Nach den derzeitigen Erkenntnissen wird die Einhaltung der verschärften Grenzwerte nicht überall in Deutschland möglich sein.

Als Schwebstaub werden alle festen und /oder flüssigen Teilchen bezeichnet, die in der Außenluft weitgehend stabil und gleichmäßig verteilt sind und eine gewisse Zeit in der Atmosphäre verweilen. Schwebstaub oder das atmosphärische Aerosol werden in der Wissenschaft international als Particulate Matter (PM) bezeichnet. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Schwebstaubes werden von der Größe der Staubteilchen – der so genannten Partikel – und ihrer chemischen Zusammensetzung bestimmt. Der Durchmesser der Partikel reicht von einigen Nanometern (nm) bis zu 100 Mikrometer (µm). Teilchen mit Durchmessern größer 0,1 µm können durch ihren aerodynamischen Durchmesser (d_{ae}) beschrieben werden. Der d_{ae} eines Teilchens beliebiger Form, chemischer Zusammensetzung und Dichte ist gleich dem Durchmesser einer Kugel mit der Dichte 1 g/cm^3, welche in ruhender oder wirbelfrei strömender Luft die gleiche Sinkgeschwindigkeit hat wie das betrachtete Teilchen.
Die Staubpartikel lassen sich nach Größe in folgende Fraktionen einteilen:

Ultrafeine Partikel: Partikel kleiner 100 nm
Feine Partikel: Partikel kleiner als 2,5 µm (früher auch < 10 µm)

Grobe Partikel:	Partikel größer als 2,5 µm (früher auch > 10 µm) (Im englischsprachigen Raum werden unter „coarse fraction“ Teilchen größer als 2,5 µm, aber kleiner als 10 µm verstanden).
PM_{10}:	Partikel, die einen größenselektiven Lufteinlass passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von 10 µm eine Abscheidewirksamkeit von 50 % hat (amtliche Definition aus EU-Richtlinien).

Verweildauer in der Atmosphäre und möglicher Transportweg werden durch die Teilchengröße entscheidend bestimmt. So können kleine Teilchen innerhalb von wenigen Tagen über einige tausend Kilometer transportiert werden. Ein Bespiel dafür ist der Saharastaub der – je nach Windrichtung – bis nach Europa oder Amerika gelangen kann.

Ultrafeine Partikel haben nur geringe Massenanteile an PM (wenige Prozent), weisen jedoch wegen ihrer großen Anzahl (bis zu 90 % der PM) eine erhebliche Teilchenoberfläche auf. An dieser können sich schädliche Stoffe, zum Beispiel Schwermetalle oder organische Stoffe, sowie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe oder Dioxine anlagern. Aus ultrafeinen Teilchen besteht auch der Ruß aus dem Abgas von Dieselfahrzeugen.

Staub wird bei Verbrennungsvorgängen, dem Umschlag von Schüttgut und durch Produktionsprozesse vornehmlich in den Bereichen Eisen und Stahl sowie Steine und Erden erzeugt.

Die jährlichen Emissionen betrugen in Deutschland (BRD und DDR) vor etwa 40 Jahren noch weit mehr als 3 Mio. Tonnen jährlich. Durch Staubabscheidung in den Großanlagen von Kraftwerken und Industrie und durch Brennstoffumstellungen wurden in den alten Bundesländern seit dieser Zeit bereits deutliche Minderungserfolge erzielt, so dass ein kontinuierlicher Emissionsrückgang von ca. 1,4 Mio t um ca. 1 Mio t auf nur noch 0,4 Mio. t bis zum Zeitpunkt der Wiedervereinigung erfolgte. In der DDR verharrten die Gesamtemissionen bis zur Wiedervereinigung auf einem hohen Niveau von rund 2 Mio. t. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Anteile der Gesamtstaubemissionen in Deutschland in den Jahren 2000 bis 2002.

Gesamtstaubemissionen in Deutschland [kt/a]	2000	2001	2002
Deutschland gesamt	227	216	209
Verbrennungsbedingte Emissionen einschließlich Verkehr	80	75	70
Davon: Verkehr	43	39	35
Sonstige Quellen	147	141	139
Industrieprozesse[1)]	103	97	95
Schüttgutumschlag	44	44	44

Tabelle 1 Gesamtstaubemissionen in Deutschland 2000-2002 [kt/a] ([1)] inkl. Kohleaufbereitungsanlagen; Produktionsprozesse insbesondere der Bereiche Eisen und Stahl sowie Steine und Erden) [5]

Der Anteil der verkehrsbedingten Emissionen betrug demnach im Jahr 2002 16 %. Nicht enthalten sind hierbei die Aufwirbelung Straßenstaub und der Abrieb von Straßenoberflächen sowie der erhebliche Abrieb von Reifen und Bremsen.

Eine Quantifizierung dieser Quellen ist schwierig, da die Höhe der anfallenden Staubmenge von einer Vielzahl von Einflussfaktoren abhängt, die sich durch Modellierung oder Messung nur partiell erfassen lassen.

Minderungsmaßnahmen im Verkehrsbereich müssen sowohl bei Staub, der aus der Verbrennung in der Fahrzeugmotoren kommt, als auch bei den anderen Emissionen – dem Abrieb von Reifen, Bremsen, Straßenbelag und Aufwirbelung – ansetzen [5].

Die Minderung von Dieselrußemissionen ist durch verschiedene Maßnahmen möglich. Neben besseren Motoren (Brennverfahren) können emissionsärmere Betriebstoffe (Dieselkraftstoffe und Motorenöle) sowie Abgasnachbehandlungssysteme dazu beitragen.

Neben rein ökologischen Aspekten sind jedoch hierbei auch ökonomische Aspekte zu berücksichtigen. Dabei werden nur diejenigen Maßnahmen im stark umkämpften Markt bestehen können, die den gegebenen Emissionsanforderungen unter Berücksichtigung der ökonomischen Gesichtspunkte (Investitions- sowie Betriebskosten) gerecht werden.

2. Dieselmotorische Abgasemissionen

2.1. Funktionsprinzip eines Verbrennungsmotors

In motorisierten Fahrzeugen werden heute meistens Kolbenmotoren verwendet, die nach dem Viertaktprinzip funktionieren. Im Nutzfahrzeugbereich werden überwiegend Dieselmotoren eingesetzt, nur ein geringer Teil der Nutzfahrzeuge (überwiegend Busse) wird mit Gas (Fremdzündung) betrieben.
In einem Viertaktmotor benötigt ein Zylinder zwei Umdrehungen der Kurbelwelle, um einen Arbeitszyklus zu beenden. Die einzelnen Abschnitte der Motorfunktion werden im klassischen Sinn durch die Bewegung des Kolbens vom Punkt höchster Auslenkung (oberer Totpunkt, OT) zum Punkt kleinster Auslenkung (unterer Totpunkt, UT) definiert. Eine Bewegung des Kolbens von einem Totpunkt zum anderen nennt man Takt.

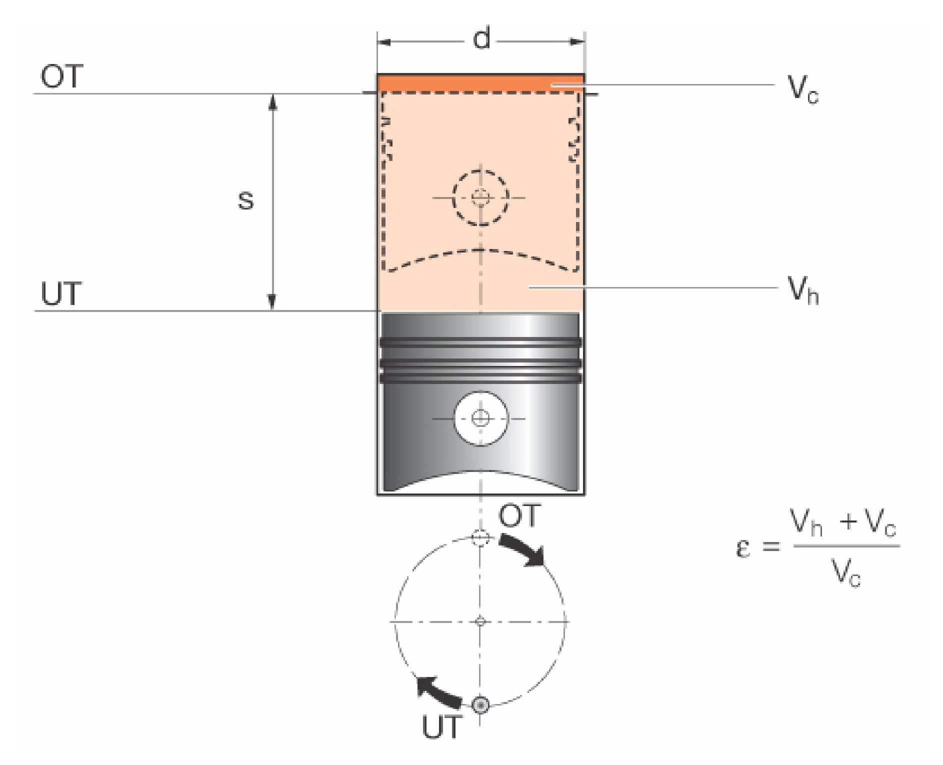


Abbildung 1 Hubraum und Verdichtungsraum. Legende: OT = Oberer Totpunkt, UT = Unterer Totpunkt, d = Bohrung, s = Hub, ε = Verdichtungsverhältnis, V_C = Verdichtungsraum, V_h = Hubraum [6].

Der vollständige Arbeitszyklus besteht aus folgenden vier Takten (Abbildung 2):

1. Takt (Ansaugtakt) 0° (OT) – 180° (UT): Während der Arbeitsbewegung des Kolbens entsteht im Zylinder eine Saugwirkung, so dass Luft durch die geöffneten Einlassventile in den Zylinderraum einströmt. Dabei nimmt die Luft bereits Wärme von den Ventilen, dem Kolben und der Zylinderwand auf. Um eine emissionsarme und möglichst vollständige Verbrennung zu ermöglichen, arbeitet der Dieselmotor mit einem Luftüberschuss. Wenn der Kolben den unteren Totpunkt erreicht hat, schließen die Einlassventile.

2. Takt (Kompressionstakt) 180° (UT) – 360° (OT): Bei geschlossenen Einlass- und Auslassventilen wird die eingeströmte Luft durch die Aufwärtsbewegung des Kolbens auf den etwa 15. bis 23. Teil ihres ursprünglichen Volumens verdichtet. Die Temperatur der verdichteten Luft steigt dadurch auf 700 bis 800°C. Die Einspritzung des Kraftstoffs erfolgt kurz vor Erreichen (ca. 20 bis 30°KW) bis hin zu OT.

Die eingespritzten Kraftstofftröpfchen vermischen sich mit der Luft, verdampfen und entzünden sich durch die hohe Temperatur selbst. Die Zeit zwischen Einspritzbeginn und Zündung bezeichnet man als Zündverzug. Bei einem Zündverzug von mehr als 1 bis 1,5 ms kommt es zu schlagartigen Verbrennungen, was sich akustisch als „Nageln“ des Dieselmotors bemerkbar macht.

3. Takt (Arbeitstakt) 360° (OT) -540° (UT): Der Kolben bewegt sich durch den von der Verbrennung erzeugten Druckanstieg nach unten und verrichtet mechanische Arbeit (Energie), die auf die Kurbelwelle übertragen wird.

4. Takt (Auslasstakt) 540° (UT) – 720° (OT): Die Abgase strömen nach Öffnung der Auslassventile infolge des Überdruckes teilweise von selbst in den Auslasskanal. Die verbleibenden Abgasreste werden durch den Kolben ausgeschoben [6].

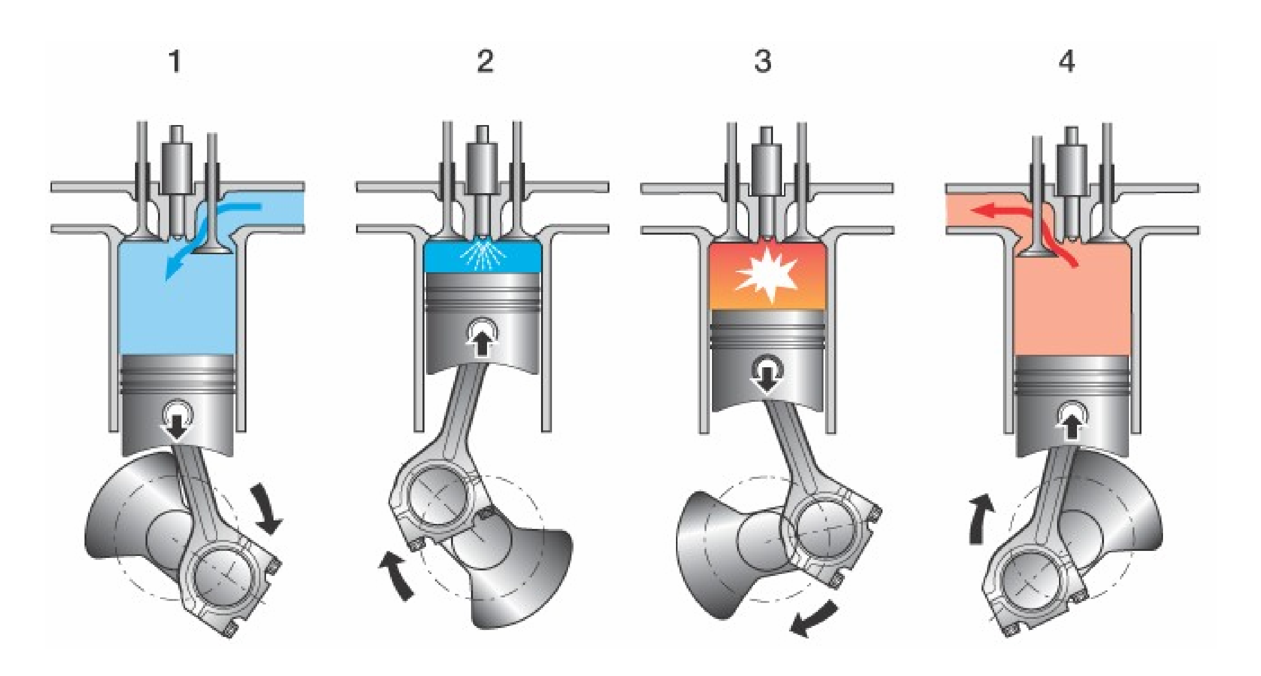


Abbildung 2 Viertaktverfahren beim Dieselmotor. Legende: 1. Ansaugtakt, 2. Kompressionstakt, 3. Arbeitstakt, 4. Auslasstakt [6].

Ein Takt muss nicht zwingend von Totpunkt zu Totpunkt dauern, sondern kann zum Erreichen bestimmter Ziele (Emissionsverminderung, Geräuschminderung, Verbrauchsoptimierung, usw.) verkürzt oder verlängert werden. Der Dieselmotor wird im Allgemeinen als Viertaktmotor betrieben.

Moderne Dieselmotoren können durch die Art der Zufuhr der Ansaugluft, durch die Art der Kraftstoffzufuhr und durch die Art der Erzeugung des Einspritzdruckes unterschieden werden.

Wird die Luft nur durch die Kolbenbewegung angesaugt, so spricht man von einem Saugdieselmotor. Bei einem Turbodiesel wird durch einen Turbolader die Ansaugluft vorverdichtet, so dass der Brennraum mit Überdruck gefüllt wird. Damit kann im Arbeitstakt mehr Kraftstoff umgesetzt werden und der Motor kann mehr Leistung erzielen. Der Turbolader besteht aus einer Turbine und einem Verdichter, die auf einer Welle angebracht sind. Die Turbine wird durch das Abgas angetrieben, der Verdichter verdichtet die Ansaugluft. Aufgrund der Vorverdichtung der Ladeluft erwärmt sich diese stark und sollte deshalb wieder gekühlt werden, um dem Motor eine größere Luftmasse und damit Sauerstoff zur Verfügung stellen zu können. Dies geschieht im Ladeluftkühler. (Abbildung 3).

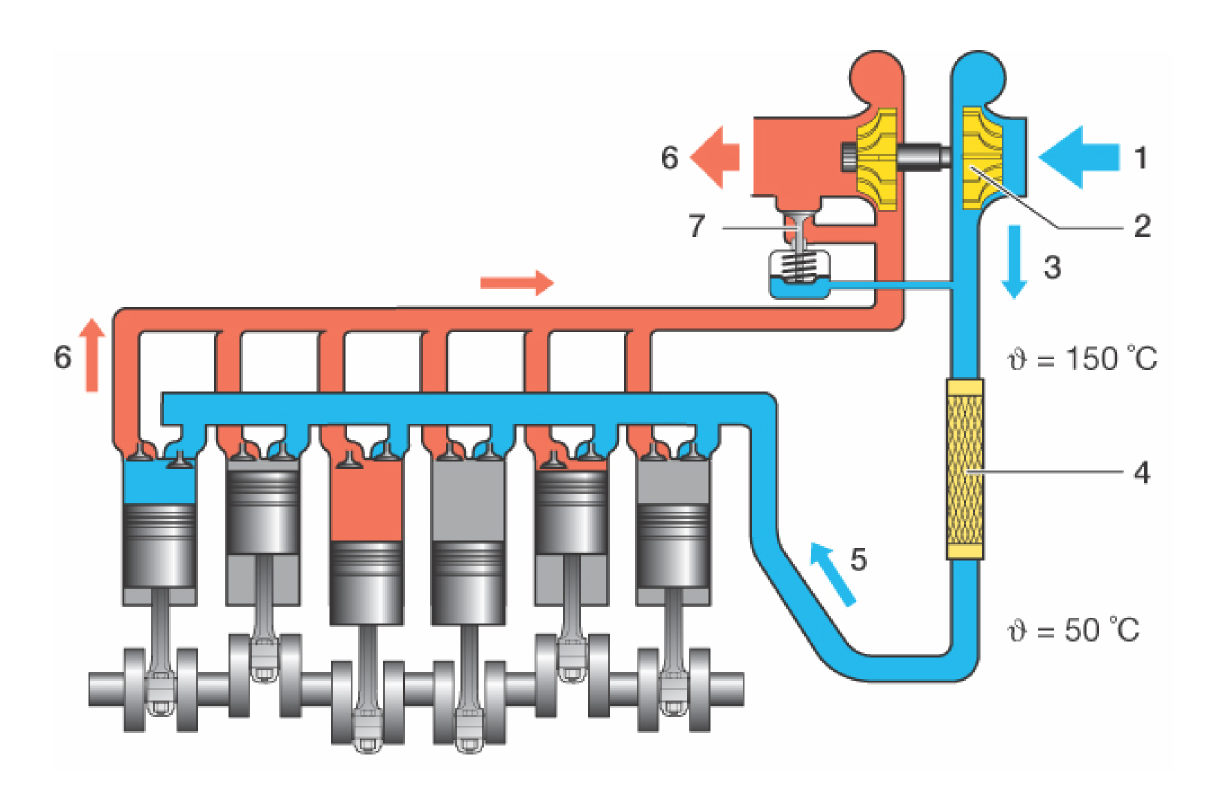


Abbildung 3 Abgasturbolader mit Ladeluftkühlung. Legende: 1 Ansaugluft, 2. Turboaufladung, 3. Vorverdichtete Verbrennungsluft, 4. Ladeluftkühler, 5. Abgekühlte, vorverdichtete Verbrennungsluft, 6. Abgas, 7. Bypassventil (Wastegate) [6].

Bei der Kraftstoffzufuhr unterscheidet man Vorkammermotoren, in denen dem Hauptbrennraum eine Mischkammer vorgelagert ist, und direkt einspritzende Motoren, bei denen der Kraftstoff direkt in den Brennraum eingespritzt wird. Heute werden, wegen geringerer Emissionen, überwiegend direkteinspritzende Verfahren verwendet.

Unter den extremen Bedingungen im Brennraum (40-160 bar, 700-1000°C) am Ende des Verdichtungstaktes kommt es beim Einspritzen des Kraftstoffes zur selbsttätigen Zündung. Es entsteht eine überwiegend nicht vorgemischte, turbulente Flamme.

Weiterhin kann man den Dieselmotor nach der Methode der Erzeugung des Einspritzdruckes einteilen. Bei herkömmlichen Dieselmotoren wird eine Verteilereinspritzpumpe verwendet, mit der Drücke bis zu 1950 bar erzeugt werden können. Bei modernen Dieselmotoren kommen Pumpe-Düse-Elemente (PDE) zum Einsatz, dort ist die Hochdruckpumpe in der Einspritzdüse integriert. Es werden Drücke bis zu 2000 bar realisiert. Bei einem Common Rail System (CR)

steht der Kraftstoff in einem Speicher ständig unter Hochdruck und kann über Magnetventile in den Brennraum abgegeben werden. Mit dem Common Rail System können derzeit serienmäßig Drücke bis zu 1800 bar erzeugt werden (vgl. 6.1.2).

2.2. Die motorische Verbrennung

Die vollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen liefert nach folgender Reaktionsgleichung Wasser und Kohlendioxid:

$$C_n H_m + \left(n + \frac{m}{4}\right) O_2 \longrightarrow n\, CO_2 + \frac{m}{2} H_2O$$

Der Sauerstoff für die Verbrennung wird aus der angesaugten Luft geliefert. Ein typischer Dieselkraftstoff besteht zu 86,4 Gew.% aus Kohlenstoff und zu 13,1 Gew.% aus Wasserstoff. Luft enthält bei 22°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit 23 Gew.% Sauerstoff. Das optimale Luft-Kraftstoff-Verhältnis beträgt für eine vollständige Umsetzung nach obiger Reaktionsgleichung 14,6 kg Luft für die Verbrennung von 1 kg Kraftstoff. Dieser Wert bezeichnet das theoretische Mischungsverhältnis. Der Motor wird aber in der Praxis meist mit Mischungsverhältnissen betrieben, die von den theoretischen Mischungsverhältnissen abweichen. Zur Charakterisierung des Kraftstoff-Luft-Verhältnisses im Brennraum hat man das Luftverhältnis λ (Lambda) eingeführt.

Es ist definiert als:

λ = zugeführte Luftmenge in kg /stöchiometrischer Luftbedarf in kg

= m_{Luft}/ (14,6 kg* $m_{Brennstoff}$).

Ist $\lambda < 1$, so spricht man von einem fetten Gemisch, da mehr Kraftstoff vorliegt als verbrannt werden kann. Bei $\lambda > 1$ ist das Gemisch mager. In homogenen Gemischen, in denen der Kraftstoff vollständig verdampft ist, kann λ folgende Werte annehmen (Tabelle 2):

λ	Beschreibung:
< 0,7	Das Gemisch ist zu fett und nicht mehr zündfähig (untere Zündgrenze)
< 1	Der Luftmangel ergibt ein fettes Gemisch (hoher KW-Anteil)
1	Die zugeführte Luftmasse entspricht der Luftmasse für vollständige Verbrennung (theoretisch)
> 1	Der Luftüberschuss ergibt ein mageres Gemisch und somit wirtschaftliches Fahren
> 1,25	Das Gemisch ist zu mager und nicht mehr zündfähig (obere Zündgrenze)

Tabelle 2 Lambda-Werte und entsprechendes Motorverhalten.

Im Dieselmotor wird durch die Einspritzung von flüssigem Kraftstoff in den Brennraum ein Aerosol erzeugt. Bei der im Brennraum herrschenden hohen Temperatur verdampft der Kraftstoff und die Kraftstoffkonzentration nimmt vom Tropfenrand in den Gasraum hin kontinuierlich ab. In einer kugelförmigen Zone um den Kraftstofftropfen kommt es zur Reaktion. Durch die entstehende Hitze wird aus dem Tropfen weiterer Kraftstoff verdampft. Weiterhin laufen im Tropfen Pyrolysereaktionen ab. Da im Dieselmotor eine inhomogene Verbrennung abläuft, muss mit Luftüberschuss gearbeitet werden, da sonst eine starke Rauchbildung einsetzt. Entsprechend der geforderten Motorleistung wird der Kraftstoffanteil variiert. Im Leerlauf ist der Luftüberschuss mit bis zu 1000 % am größten. Im Teillastbetrieb wird im Bereich von $\lambda = 2$ bis 4 und im Volllastbereich von $\lambda = 1,3$ bis 1,8 gearbeitet [7].

2.3. Abgasgesetzgebung in Europa

Seit 1992/93 gibt es Europäische Abgasnormen für Nutzfahrzeuge. Die aktuell gültigen Grenzwerte sind in der Richtlinie 1999/96EG des Europäischen Parlaments und Rates vom 13. Dezember 1999 niedergelegt [4]. Seit 1999 ist die dritte Stufe (EuroIII) dieses Reduktionsprogramms erreicht. Weitere Reduktionsstufen treten 2005 (EuroIV) und 2008 (EuroV) in Kraft. Die Grenzwerte der einzelnen limitierten Abgaskomponenten sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 zusammengefasst.

Emissionsgrenzwerte für ESC - und ELR - Prüfungen					
[g/kWh]	Kohlenmonoxid CO	Kohlenwasser-stoffe HC	Stickoxide NOx	Partikel	Trübung $[m^{-1}]$
EuroIII (2000)	2,1	0,66	5,0	0,1	0,8
EuroIV (2005)	1,5	0,46	3,5	0,02	0,5
EuroV (2008)	1,5	0,46	2,0	0,02	0,5
EEV (>2008)	1,5	0,25	2,0	0,02	0,15

Tabelle 3 ESC-Grenzwerte der Richtlinie 1999/96/EG für Nutzfahrzeuge in der EU (ELR: European Load Response , EEV: Enhanced Environmental Friendly Vehicles)[4].

Emissionsgrenzwerte für ETC – Prüfungen				
[g/kWh]	Kohlenmonoxid CO	Kohlenwasser-stoffe HC	Stickoxide NO_x	Partikel
EuroIII (2000)	5,43	0,78	5,0	0,16
EuroIV (2005)	4,0	0,55	3,5	0,03
EuroV (2008)	4,0	0,55	2,0	0,02
EEV (>2008)	4,0	0,40	2,0	0,02

Tabelle 4 ETC-Grenzwerte der Richtlinie 1999/96/EG für Nutzfahrzeuge in der EU, [4].

Es ist anzunehmen, dass über die Grenzwertstufe EuroV hinaus ein EuroVI-Grenzwert für Nutzfahrzeuge festgeschrieben wird. Mögliche Szenarien wären eine Halbierung der EuroV-Grenzwerte, was zu 1 g/kWh für NO_x und 10 mg/kWh

für Partikel (ESC/ETC) führen würde. Es ist möglich, daß sich zukünftige europäische Grenzwerte an den nordamerikanischen Grenzwerten für US 2007 (PM 0,01 g /bhp h, NO_x 1,4 g/bhp h) bzw. US 2010 (PM 0,01 g/bhp h, NO_x 0,2 g/bhp h) orientieren werden [8].

2.3.1. European Stationary Cycle (ESC)

Der ESC (Europäischer Stationärtestzyklus) ist einer der gesetzlich vorgeschriebenen Prüfzyklen für Lkw-Diesel- und Gasmotoren. Wie in Abbildung 4 dargestellt, setzt er sich aus insgesamt 13 Betriebspunkten zusammen, die das gesamte Kennfeld des Motors umfassen (3 Drehzahlen A, B und C, bei 4 Lasten 25-100 %, sowie Leerlauf).

Die Stufendauer beträgt mit Ausnahme des Leerlaufes (240 s) jeweils 120 s; somit ergibt sich eine Gesamtdauer von 1680 s. In dieser Zeit werden die einzelnen Drehzahl- und Lastpunkte in einer vorgeschriebenen Reihenfolge angefahren. Die einzelnen Stufen haben eine unterschiedliche Wichtung bezüglich der Abgas-emission zwischen 5 und 15 %.

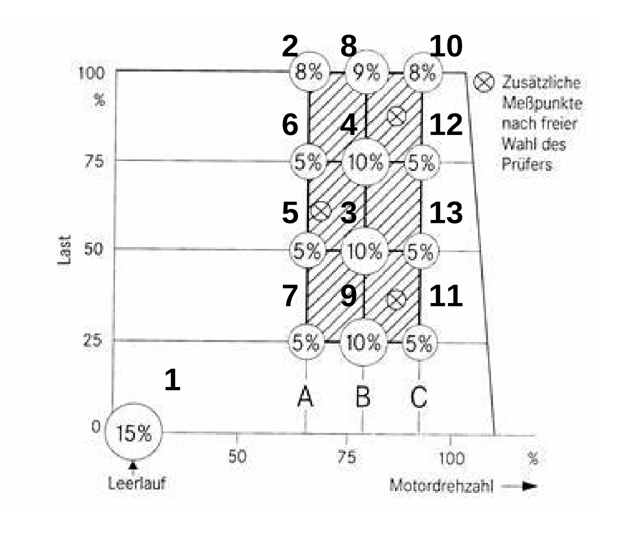


Abbildung 4 Wichtung und Stufenreihenfolge der ESC-Punkte [9].

2.3.2. European Transient Cycle (ETC)

Der ETC (Europäischer Transienter Testzyklus) ist ein dynamischer Testzyklus. Dabei werden die Fahrbedingungen eines Motors während einer Stadt-, Land- und Autobahnfahrt simuliert. Die vorgeschrieben Drehzahl- und Drehmomentanteile sind in Abbildung 5 zu sehen. Jede Testphase hat eine Länge von 600 s, was zu

einer Gesamtlänge von 1800 s führt. Wie aus Abbildung 5 deutlich wird, sind im ETC auch Schleppanteile (negatives Drehmoment) enthalten, was die Verwendung eines dynamischen Prüfstandes (elektrische Bremse) erfordert.

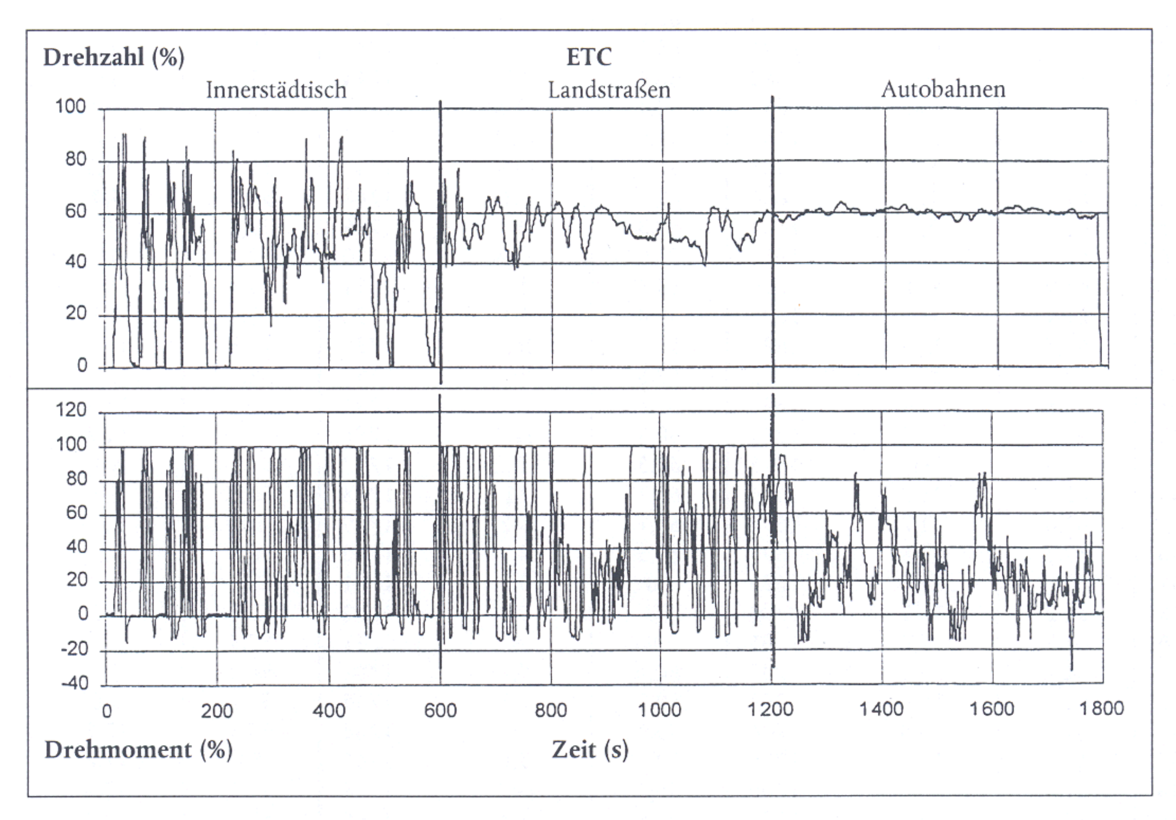


Abbildung 5 Anteile Drehzahlen und Lasten im ETC.

2.4. Gasförmige Emissionen

Die Abgasemissionen aus der Verbrennung von Dieselkraftstoff setzen sich aus unterschiedlichen Komponenten zusammen.

Unter idealen Bedingungen würden bei der vollständigen Verbrennung von Dieselkraftstoff die Verbrennungsprodukte Kohlendioxid (CO_2), Wasser (H_2O) und Schwefeldioxid (SO_2) entstehen. Aufgrund des kurzen, intermittierenden Brennvorganges, des zeitlich stark eingeschränkten Gemischbildungsprozesses direkter Brennverfahren kommt es unter realen Bedingungen jedoch zu teilverbrannten und unverbrannten Resten. Dazu zählen Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte oder teiloxidierte Kohlenwasserstoffverbindungen, die unter dem Begriff KW-Emissionen zusammengefasst werden und partikelförmige Emissionen (PM) und

Stickoxide. Die Entstehung von Stickoxiden (NO_x) hängt einerseits von der Höhe der Reaktionstemperatur und andererseits von der Sauerstoffkonzentration ab.
Der Anteil der durch die Emissionsgesetzgebung limitierten Schadstoffe am Abgas von Dieselmotoren beträgt etwa 0,3 % (Stand EuroIII). Der Hauptanteil, etwa 99,7 %, besteht aus den Komponenten Stickstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf und Sauerstoff.

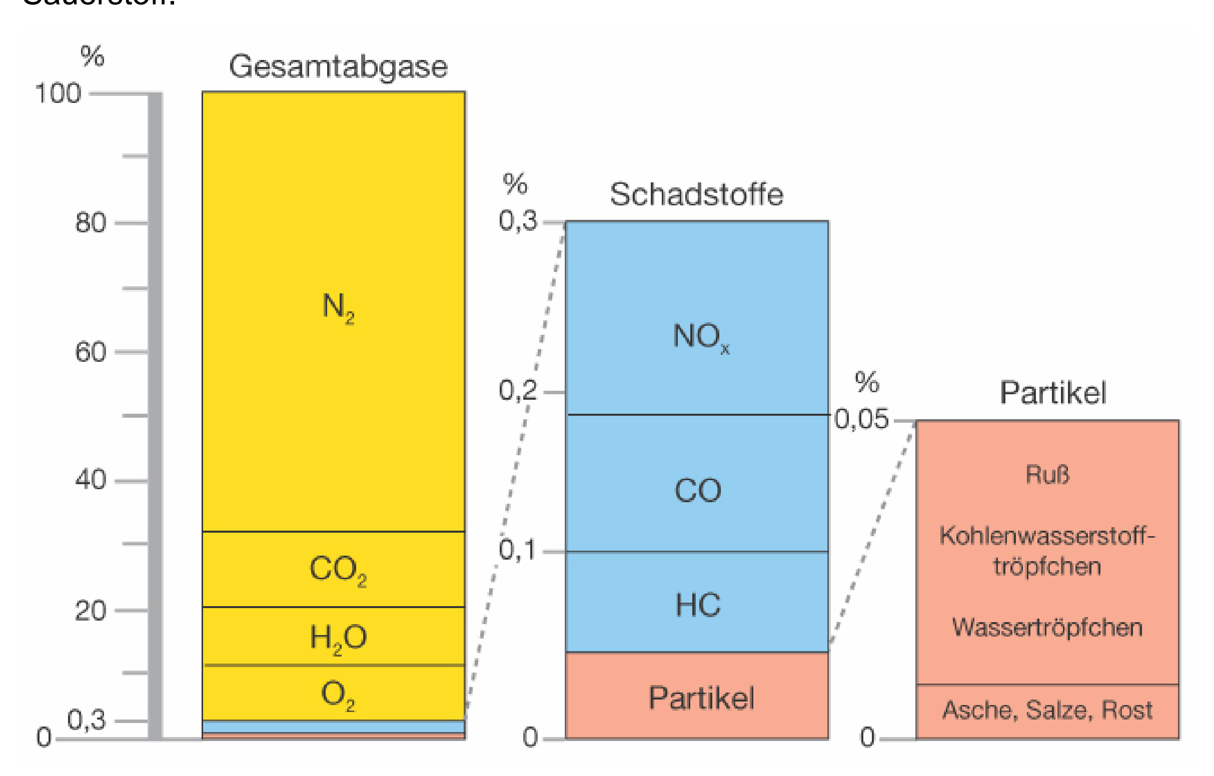


Abbildung 6 Mittlere Abgaszusammensetzung eines Nfz-Dieselmotors (EuroIII) [6].

Während die Konzentrationen der CO- und KW-Emissionen im Vergleich zum Ottomotor gering sind und abgasseitig durch den Einsatz eines Oxidations-katalysators nachoxidiert werden können, stellt der Zielkonflikt zwischen NO_x- und Partikelemissionen die besondere Problematik der dieselmotorischen Verbrennung dar (vgl. Abbildung 30).
Bei der Stickstoff-Oxidation handelt es sich um eine endotherme Reaktion:

$$N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$$

Während der Reaktionsvorgänge im Brennraum laufen eine Vielzahl von Elementarreaktionen ab, wobei neben Stickoxid in geringem Maße auch Stickstoffdioxid NO_2 und Distickstoffmonoxid N_2O gebildet werden. NO und NO_2 werden zu NO_x zusammengefasst. Für die Stickoxidbildung sind drei Hauptprozesse verantwortlich:

1. Konversion aus dem im Brennstoff gebundenen Stickstoffs über die Bildung von Ammoniak (NH_3) und Blausäure (HCN). Dies kann aufgrund der heute verwendeten sauberen Betriebstoffe vernachlässigt werden.
2. Bildung von NO aus Luftstickstoff bei niedrigen Temperaturen (1000 K), sogenanntes „promptes“ NO. Erstmals wurde dies von C. P. Fenimore untersucht und deshalb auch Fenimore-NO genannt [10]. „Promptes“ NO ist mit der Bildung des Radikals CH· verbunden, das mit Luftstickstoff HCN bildet, welches zu NO weiterreagiert.
3. Bildung von NO aus Luftstickstoff bei hohen Temperaturen (>2000 K), sogenanntes „thermisches“ NO.

„Thermisches“ NO macht den Hauptteil an der Stickoxidbildung aus. Die dafür verantwortlichen Elementarreaktionen lassen sich im sogenannten erweiterten Zeldovich-Mechanismus, benannt nach Y. A. Zeldovich, zusammenfassen [11].

$$N_2 + O \leftrightarrow NO + N$$

$$N + O_2 \leftrightarrow NO + O$$

$$N + OH \leftrightarrow NO + H$$

Die letzte Reaktionsgleichung trägt bei unterstöchiometrischem Luftanteil wesentlich zur Stickoxidbildung bei. Da die Reaktionen der Stickoxidbildung verhältnismäßig langsam ablaufen, die Temperatur-, Druck- und Konzentrationsverläufe sich während der motorischen Verbrennung jedoch zeitlich und örtlich stark verändern, stellt sich kein Gleichgewichtszustand ein. Zur Verringerung der Stickoxidemission kann die Sauerstoffkonzentration und die lokale Verbrennungstemperatur durch Zumischen eines inerten Gases in Form von rückgeführtem Abgas gesenkt werden (vgl. 6.1.3).

2.5. Partikelförmige Emissionen

2.5.1. Zusammensetzung und Struktur von Dieselabgaspartikeln

Rußpartikel, die bei der dieselmotorischen Verbrennung entstehen, bestehen aus mehreren kugelförmigen Kohlenstoffpartikeln, die als Primärpartikel bezeichnet

werden und einen Durchmesser von 10-40 nm aufweisen. Durch Koagulation werden Primärpartikel zu Agglomeraten verbunden. Diese stellen die weitaus größte Fraktion im Abgas und kommen sowohl in kompakten als auch in verzweigten Formen vor. Der Zusammenhalt zwischen den Primärpartikeln in den Agglomeraten (Abbildung 7) erfolgt unter Mitwirkung der van-der-Waals´schen Kraft, der elektrostatischen Kraft und der Oberflächenspannung der an den Partikeln absorbierten Substanzen.
Untersuchungen über die innere Struktur von Primärpartikeln haben in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt.

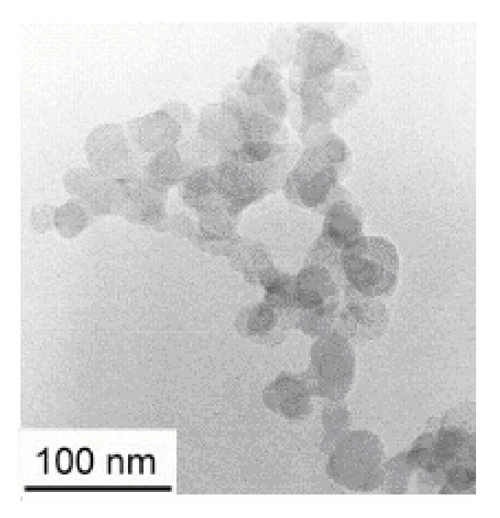


Abbildung 7 TEM-Aufnahme eines Rußpartikelagglomerates [12].

Die Bezeichnung Dieselabgaspartikel beinhaltet eine komplexe Mischung verschiedener Substanzen. Neben elementarem Kohlenstoff (EC), organischem Kohlenstoff (OC) und Sulfaten sind auch Aschebestandteile enthalten.

In Abbildung 8 ist eine typische Zusammensetzung von Dieselabgaspartikeln dargestellt und es sind die Quellen der einzelnen Partikelbestandteile aufgeführt. Der Anteil der einzelnen Komponenten kann stark variieren und ist abhängig von den motorischen Einstellungen sowie der Art der Abgasnachbehandlung.

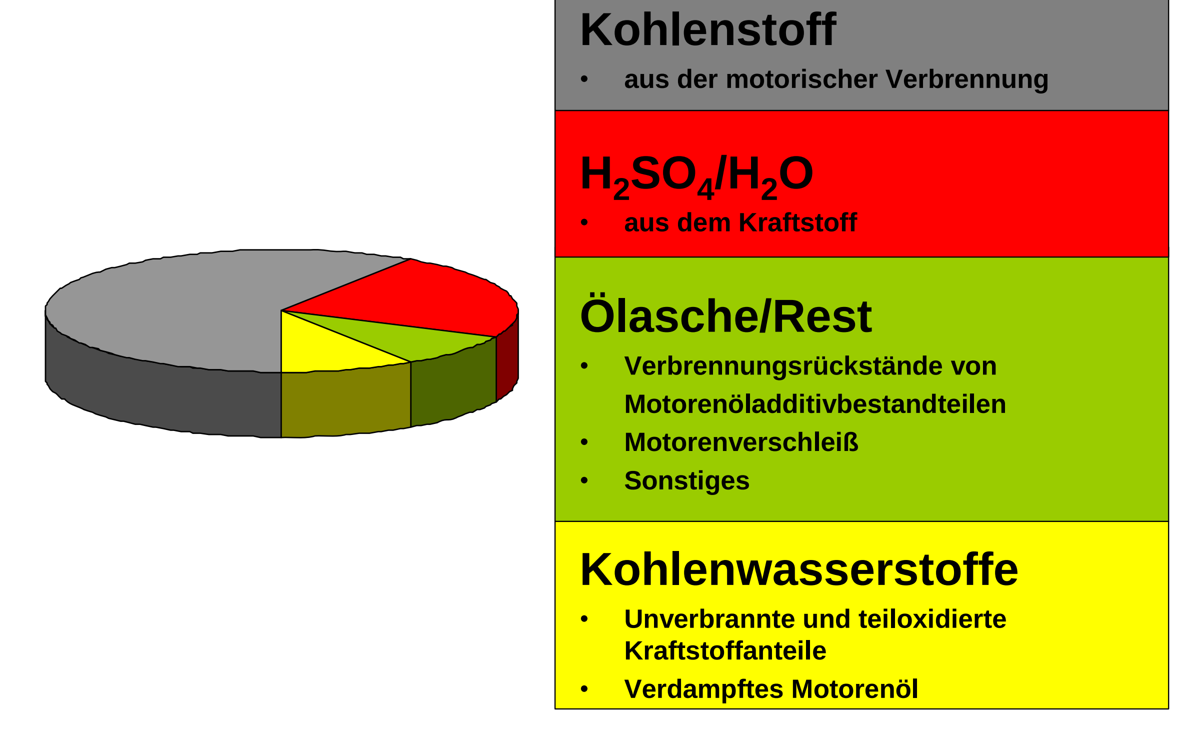


Abbildung 8 Typische Zusammensetzung und Quellen von Dieselabgaspartikeln. Der Anteil der einzelnen Komponenten kann stark variieren.

Definitionsgemäß sind Partikel aus der dieselmotorischen Verbrennung Abgasbestandteile, die auf einem definierten Filter abgeschieden werden, wenn Dieselabgas, das mit reiner gefilterter Luft verdünnt wurde, durch das Filter gesaugt wird. Hierbei darf eine Temperatur von 52°C nicht überschritten werden [13]. Hierzu zählen im wesentlichen Kohlenstoff, welcher auch als Ruß bezeichnet wird, höhersiedende Kohlenwasserstoffe, die zum Teil am Ruß angelagert sind und Sulfate. Einen geringen Anteil an der Partikelemission haben auch Korrosionsprodukte des Motors und Verbrennungsprodukte von Additiven aus dem Motorenöl.

Kohlenstoff ist meist der Hauptbestandteil der partikulären Emissionen eines Dieselmotors. Er setzt sich aus einem Anteil an elementarem Kohlenstoff (EC) und organischen Kohlenstoff (OC) zusammen. Die Bildung von Rußpartikeln, die überwiegend aus elementarem Kohlenstoff bestehen, ist ausführlich in Kapitel 2.5 beschrieben. Der organische Kohlenstoff stammt überwiegend von nicht oder teilweise verbrannten Kohlenwasserstoffen aus dem Dieselkraftstoff und dem Motorenöl.

Die Sulfate im Dieselruß bilden sich aus organischen Schwefelverbindungen im Dieselkraftstoff und Motorenöl. Diese Verbindungen verbrennen im Motor und bilden SO_2, wobei etwa 2 % zu SO_3 oxidiert werden. Das gebildete SO_3 reagiert sehr schnell mit Wasser und bildet Schwefelsäure, diese kann mit Öladditiv-komponenten wie Calcium- und Zinkverbindungen (Carbonate, Oxide) reagieren und Sulfate bilden. Beim Einsatz von Oxidationskatalysatoren ist der Anteil an gebildetem SO_3 deutlich höher und kann bei ca. 80 % liegen (Als Näherung gilt bei Oxidationskatalysatoren: 1 ppm S im Dieselkraftstoff kann zur Bildung von bis zu 1 mg/kWh an Sulfaten führen). Die gebildeten Sulfate können beim Einsatz von Partikelfiltern langfristig zu einem Verstopfen der Filter führen. Der Schwefelgehalt im Dieselkraftstoff wurde in den letzten Jahren deutlich reduziert. Er liegt seit 1.01.2003 in Deutschland bei 10 ppm. In der EU erfolgte ab 01.01.2005 eine Absenkung auf 50 ppm. Eine weitere Absenkung auf <10 ppm ist in der EU ab 2009 geplant.

Der Anteil der Dieselabgaspartikel, die aus dem Motorenöl gebildet werden können, kann bei modernen Nfz-Motoren bis zu 4 mg/kWh betragen [14]. Weiterhin können Aschepartikel die Bildung der Nukleationsmode beeinflussen, indem sie als Kondensationskeime für Kohlenwasserstoffe und Schwefelsäure dienen. Der Additivanteil des Motorenöls, der zur Bildung von Aschepartikeln (Hauptbestandteil $CaSO_4$) führen kann, ist deutlich höher als der des Diesel-kraftstoffes. Diese Aschepartikel können z. B. in konventionellen Partikelfiltern eingelagert werden und so zu einem Verblocken (Verstopfen) dieser Filter führen. Weiterhin sind z.B. Phosphorverbindungen aus dem Motorenöl Katalysatorgifte, die zu einer Deaktivierung von Oxidationskatalysatoren und besonders der Reduktionskatalysatoren (bei SCR-Systemen) führen können. Zur Erreichung zukünftiger Grenzwerte ist eine Absenkung der Ölascheemission durch motorische Maßnahmen (z. B. kraftstoffgeschmierte Einspritzpumpen) und der Verwendung von neuen aschearmen Motorenölen notwendig.

2.5.2. Partikelgrößenverteilung

In Abbildung 9 sind typische Partikelgrößenverteilungen, wie man sie bei Dieselmotoren erhält, dargestellt.

Die blaue Kurve kennzeichnet die anzahlbezogene Verteilung, wie sie z.B. auch mittels SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) bestimmt werden kann. Die grüne Kurve zeigt die oberflächenbezogene Verteilung und die braune gestrichelte Kurve zeigt die massenbezogene Verteilung.

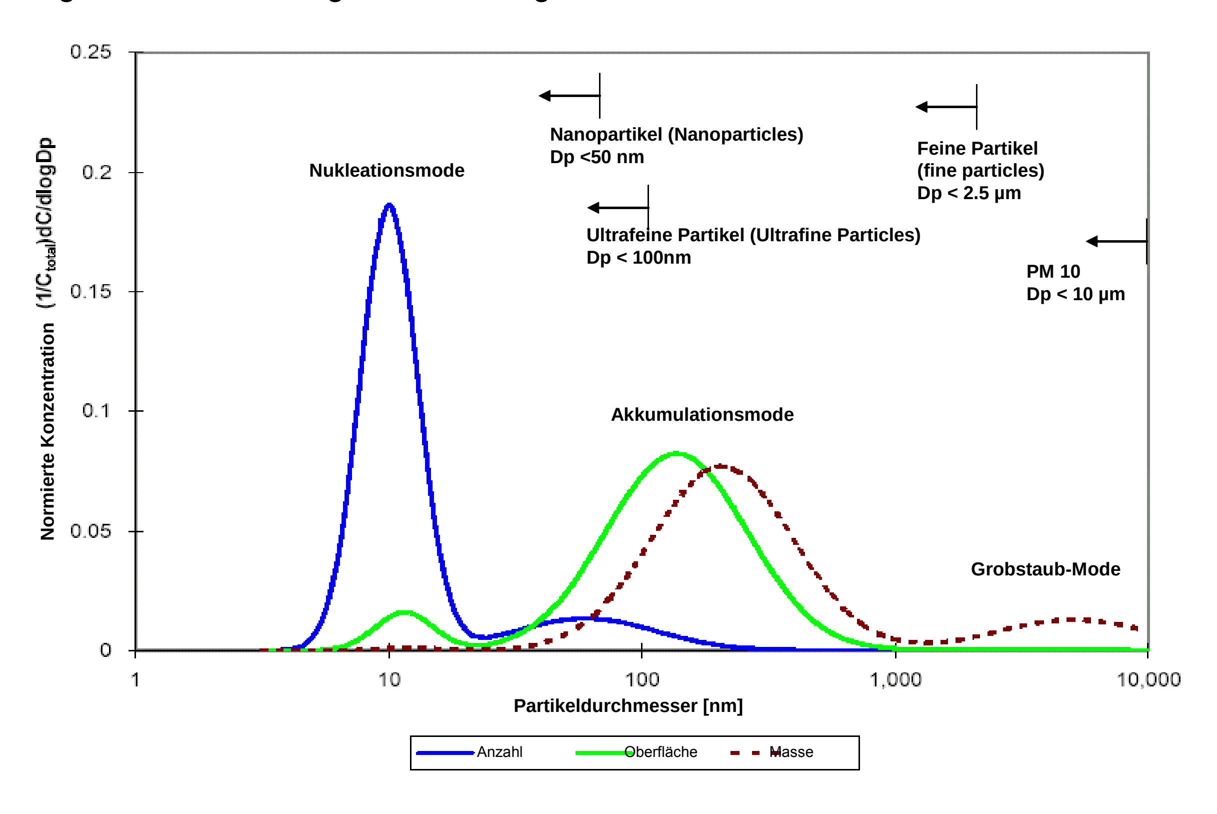


Abbildung 9 Typische massen- und anzahlbezogene Partikelgrößenverteilung von Dieselmotoren sowie Definitionen [15].

Unter der theoretischen Annahme von kugelförmigen Partikeln mit der Dichte 1 g/cm^3 kann aus dem Partikeldurchmesser eine Oberfläche und Masse bestimmt werden. Da es sich, bei Diesel-Rußagglomeraten, aber nicht um kugelförmige Partikel, sondern um hochverzweigte Agglomerate handelt, deren Dichte nicht bekannt ist, sind diese Ableitungen nur eine grobe Näherung. Zur direkten Massenbestimmung sind Messgeräte wie z.B. der ELPI (Elektrischer Niederdruckimpaktor) notwendig. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Nukleationsmode überwiegend zur Anzahl, aber nur wenig zur Masse der Partikel beiträgt. Die Akkumulationsmode hingegen trägt überwiegend zur Masse und nur wenig zur Anzahl bei. Im Folgenden werden kurz die in Abbildung 9 dargestellten Moden erläutert.

- Die Nukleationsmode bildet sich gewöhnlich aus flüchtigen Vorläufersubstanzen während der Verdünnung und Abkühlung des Abgases. Sie besteht überwiegend aus flüchtigen, organischen Substanzen (Kohlenwasserstofftröpfchen) und Schwefelsäuretröpfchen. In einigen Fällen kann sie auch feste Kohlenstoffverbindungen und Metallverbindungen (Aschepartikel) enthalten.
- Die Akkumulationsmode (Rußmode) besteht gewöhnlich aus kohlenstoffhaltigen Agglomeraten und auf diesen absorbierten Substanzen.
- Die Grobstaub-Mode (Coarse Mode) besteht aus im Abgasstrang abgelagerten Akkumulationsmodepartikeln, die wieder abgelöst wurden.

Die Akkumulations- und Grobmode kann durch Filtration nahezu vollständig entfernt werden.
Die Bildung der Nukleationsmode wird derzeit intensiv erforscht [16- 20]. Es gibt die Vermutung, dass Aschepartikel aus dem Motorenöl als Kondensationskerne dienen, auf denen dann Kohlenwasserstoffe bzw. Schwefelsäure aufkondensieren und so Tröpfchen mit einem Kern aus Aschepartikeln entstehen [21]. Die Aussage, dass modernere Motoren kleinere Partikel produzieren, bezieht sich meist fälschlicherweise auf die Nukleationsmode, die oft erst durch eine Abgasnachbehandlung bei moderneren Motoren (Oxidationskatalysator –> Schwefelsäurebildung) auftritt.
Aufgrund der großen Oberfläche der Rußagglomerate sind diese in der Lage große Mengen an Kohlenwasserstoffen und oder Schwefelsäure anzulagern. Eine Reduzierung der Rußemission führt bei modernen Motoren zu einem Rückgang der Akkumulationsmode und damit der Oberfläche. Schwefelsäuredampf und Kohlenwasserstoffe können dann homogen nukleieren und einen eigenen Mode bilden[15, 22].
Als vermutlich gesundheitsgefährdend eingestuft ist aber der Bereich der Akkumulationsmode, da diese den Ruß und damit feste Partikel und möglicherweise angelagerte PAH enthält. Das Maximum der Größenverteilung dieser Mode liegt bei modernen Nutzfahrzeugmotoren zwischen 40 und 80 nm (bezogen auf Partikelanzahl).

Somit kann die Verwechslung der Nukleationsmode mit der Akkumulationsmode zu der irreführenden Aussage führen, dass modernere Motoren kleinere „feste“ Partikel produzieren.

2.5.3. Rußbildung

Die klassische Rußbildungstheorie geht davon aus, dass Ruß durch Aufspaltung aliphatischer Kohlenwasserstoffe und Rekombination der Bruchstücke unter teilweiser Dehydrierung zu chemisch stabileren Einheiten entsteht. Als Ausgangsbasis für die Entstehung von Partikeln wird Acetylen angesehen [23].
Bei der Verbrennung werden die aliphatischen Kohlenwasserstoffe in die Radikale der kurzen C_1- und C_2-Kohlenwasserstoffe thermisch gespalten (Pyrolyse). Während dieses Prozesses, der in mehreren Stufen abläuft, bilden sich neben zahlreichen Nebenprodukten kürzere Radikale wie CH_3, C_2H_5 und C_3H_7, deren Oxidation vom Sauerstoffgehalt der Umgebung abhängt (Abbildung 10).
Das durch die Pyrolyse entstandene Acetylen stellt die Ausgangsbasis der Rußentstehung dar. Beginnend mit einer Dimerisierung des Acetylens zu Butadiin werden durch Polymerisation und Ringschluß von Acetylen zyklische und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), darunter Naphthalin und Anthracen, gebildet. Durch sukzessive weitere Anlagerung von Acetylen entstehen immer größere, stabilere Moleküle.
Manche langkettigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen können trotz der Pyrolyse durch Dehydrierung direkt zu monozyklischen Verbindungen umgebildet werden, welche später zu PAK umstrukturiert werden. Die Bildung von PAK setzt sich im Inneren der Flamme fort, indem die Zahl der Benzolringe mit zunehmender Entfernung vom Flammenkern zunimmt. Durch weitere Acetylenaddition wächst der Kohlenstoffanteil auf Kosten des Wasserstoffanteils an, bis schließlich graphitähnliche Teilchen mit einem Durchmesser von 1 bis 10 nm entstehen, aus denen sich in weiterer Folge Primärpartikel bilden.

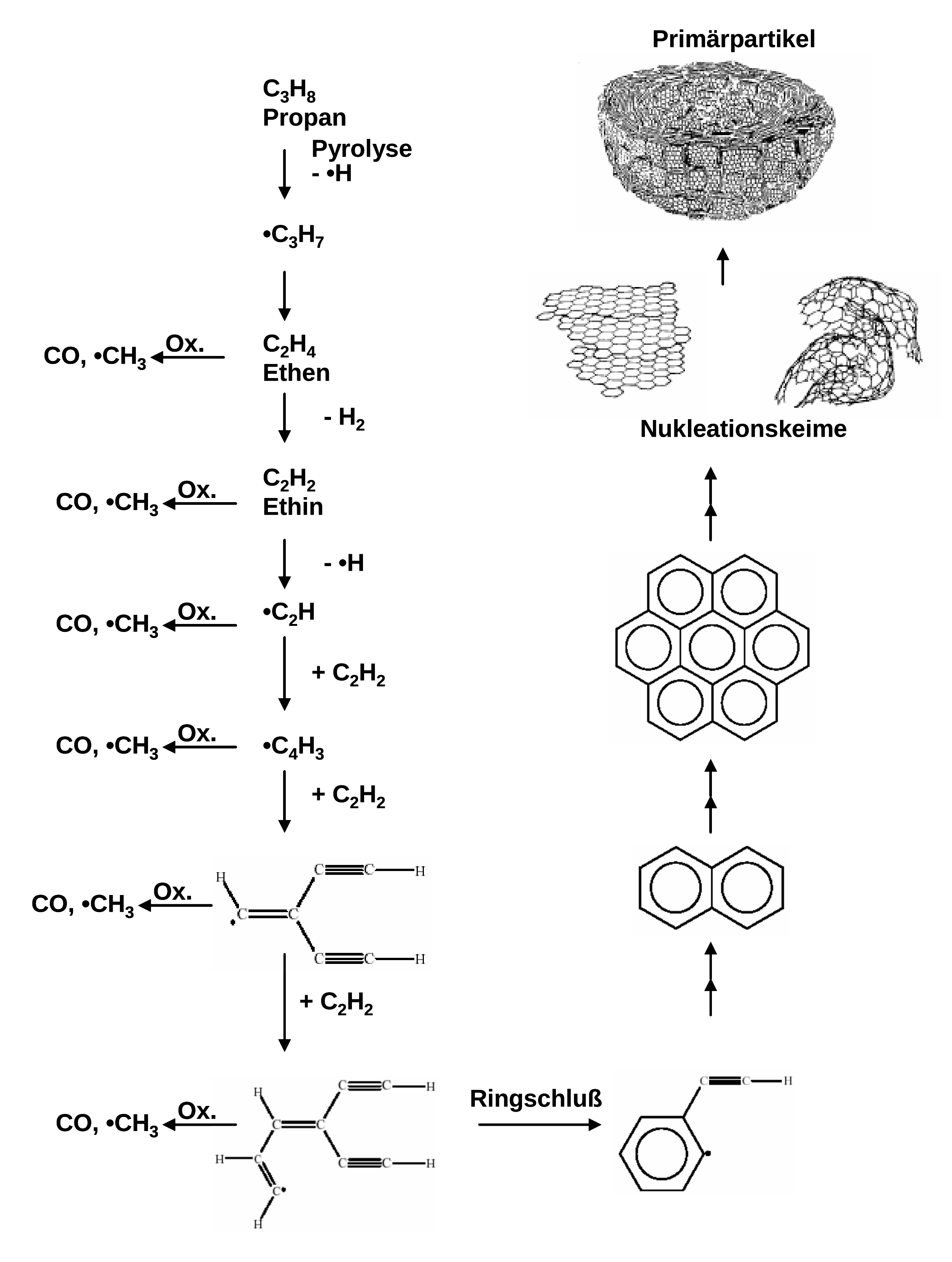


Abbildung 10 Rußbildung nach der Acetylenhypothese am Beispiel des Propans [23, 24].

Eine weitere Rußbildungstheorie stellt die diffusionskontrollierte Rußbildung dar [25]. Während bei der klassischen Untersuchung der Rußbildung vor allem auf eine detaillierte Abklärung der einzelnen molekularen Bildungsschritte des Rußes eingegangen wird, berücksichtigt diese auch den zeitlichen Verlauf der Rußbildung. Einen schematischen Überblick über die Vorgänge der Rußbildung, der Koagulation der Primärpartikel sowie der Nachoxidation des Rußes gibt Abbildung 11.

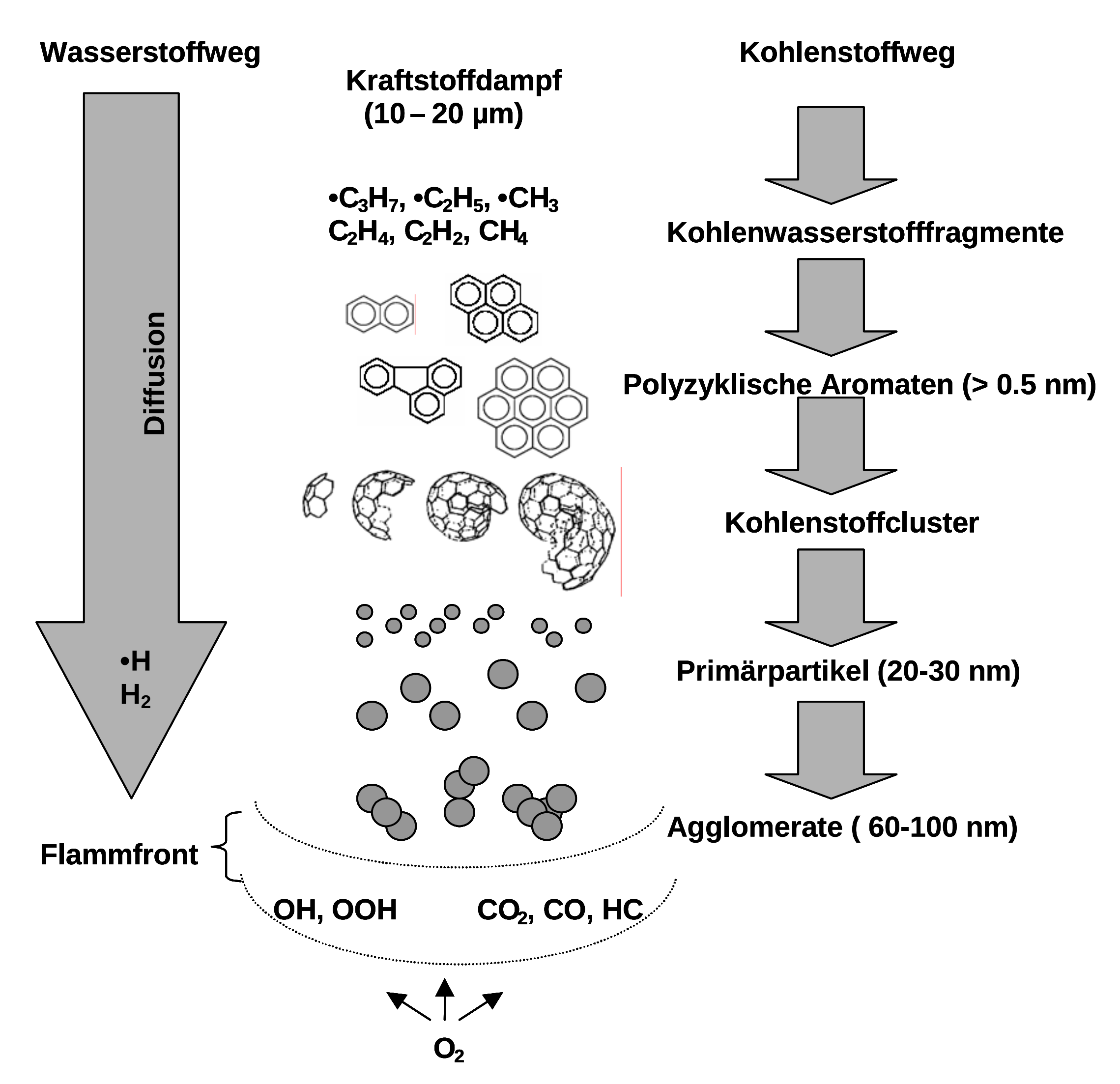


Abbildung 11 Rußbildung nach der Elementarkohlenstoffhypothese [24, 25].

Aufgrund der Konzentrationsgradienten der jeweiligen Spezies zwischen dem Brennstoffgemisch und der Umgebungsluft diffundieren alle Spezies, in unterschiedlichen Geschwindigkeiten, vom Brennstoffgemisch zur umgebenden Luft.

Die Reaktion zwischen Sauerstoff und den einzelnen Spezies hängt somit von der Diffusionsgeschwindigkeit ab.
Aufgrund ihrer geringen Masse und ihres kleinen Durchmessers weisen Wasserstoffradikale bzw. Wasserstoffmoleküle deutlich höhere Diffusionskoeffizienten auf als Kohlenwasserstoffradikale und Rußteilchen. Der Wasserstoff kann daher in der gleichen Zeit größere Distanzen zurücklegen als die für die Rußbildung relevanten Spezies Acetylen, Polyacetylen und PAK.
Der im Brennstoffgemisch vorhandene Sauerstoff wird vor allem für die Oxidation des Wasserstoffes beansprucht. Die dabei freigesetzte Energie erwärmt das Brennstoffgemisch und beschleunigt die Pyrolyse und Dehydrierung der Kohlenwasserstoffspezies. Der mengenmäßig dominante Wasserstoff bewirkt somit, dass die Sauerstoffkonzentration an der Flammenfront gegen Null geht und in der stark leuchtenden Zone, in der die Rußkonzentration am größten ist, kein Sauerstoff vorkommt. Die im Brennstoffgemisch eingeschlossenen Kohlenwasserstoffspezies können deshalb mangels Oxidationsmöglichkeiten hauptsächlich untereinander zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen reagieren, woraus anschließend PAK entstehen.
Diese können wegen zunehmender Masse nur noch langsam diffundieren und wachsen durch häufige interaktive Zusammenstöße rasch zu Rußteilchen heran.

Durch die Koagulation der PAK entstehen unter Dehydrierung C-Fragmente, die als Wachstumszentren der Primärpartikel angesehen werden können. Diese entfernen sich mit anderen Kohlenwasserstoffspezies von der Oberfläche der Brennstofftröpfchen. Dadurch kommt das Wachstum der einzelnen C-Fragmente zum Stillstand. Die Größe der Primärpartikel ergibt sich aus der Häufigkeit, mit der die einzelnen Teilchen zusammenstoßen, und hängt von der anfänglichen Konzentration der verdampften Kohlenwasserstoffspezies im Brennstoff ab.
Chemisch gesehen sind Rußpartikel eine Art unvollkommener Graphit. Ihre innere Struktur ist in erster Linie von graphitischem Kohlenstoff bestimmt und besteht aus kleinen Kristallpaketchen, die einen Durchmesser von ca. 2 nm und eine Stärke von 1 bis 1,5 nm aufweisen (Abbildung 12).
Die Kristallpaketchen sind aus großen und in mehreren Schichten übereinander liegenden polyzyklischen aromatischen Verbindungen (je etwa 100 Ringe)

aufgebaut, in denen die Kohlenstoffatome hexagonal angeordnet sind. Während der PAK-Bildung entsteht aus einigen spontan gebildeten aromatischen Ringen ein Wabennetz, in dem die Sechsringe gelegentlich über Fünfecke verbunden sind, da der Rußbildungsprozess bei der Verbrennung in sehr kurzer Zeit abläuft. Auf diese Weise erhält die sonst ebene Struktur der Sechsringe eine Krümmung, welche für die annähernd kugelförmige Gestalt der Primärpartikel verantwortlich ist.

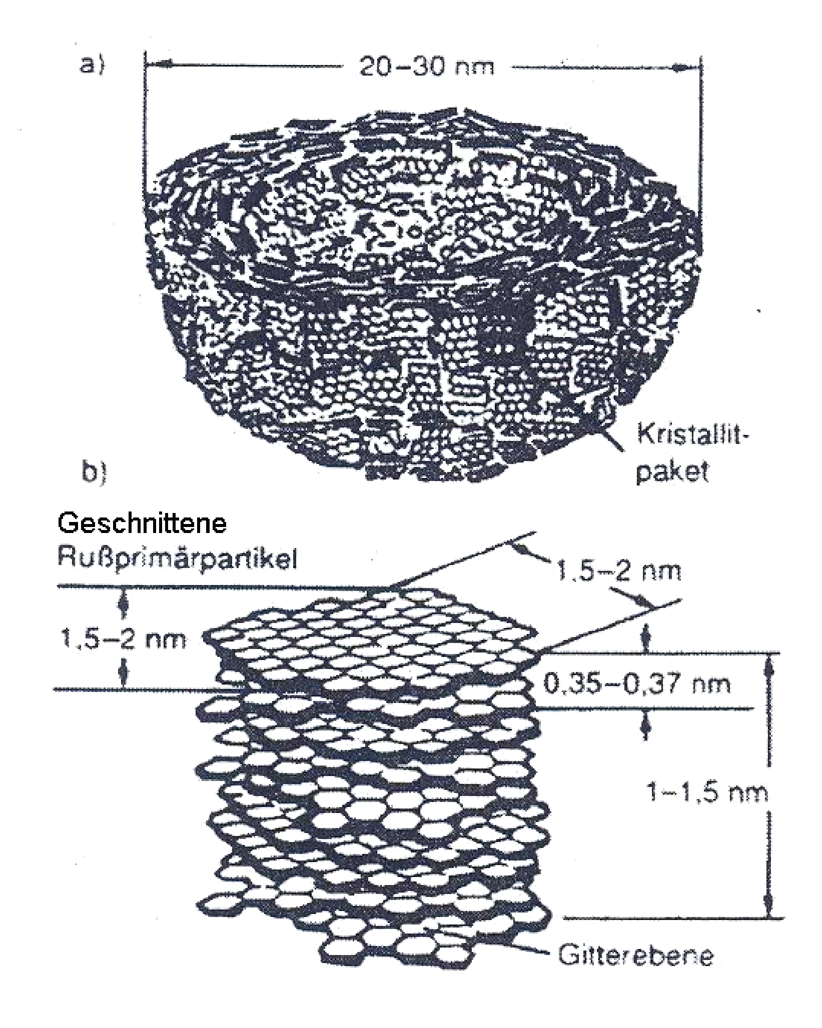


Abbildung 12 Aufbau eines Primärpartikels (a: Schnitt durch einen Primärpartikel, b: Aufbau eines Kristallitpaketes) [26].

Diese Primärpartikel haben einen Durchmesser von etwa 10 bis 40 nm. Ein Primärpartikel mit einem Durchmesser von 20 nm enthält ca. 400000 Kohlenstoff-atome. Durch Zusammenschlüsse bilden sich Agglomerate, lose räumlich ver-zweigte Ketten, die aus mehreren tausend Primärpartikeln bestehen können. Im

Unterschied zu Primärpartikeln können Partikelagglomerate je nach Entstehungsprozess und Zusammensetzung stark unterschiedliche Morphologie aufweisen.
Neuere Untersuchungen deuten darauf hin, dass sich bei moderneren Motoren mit höheren Einspritzdrücken und Abgasrückführung die Rußmorphologie ändert [12, 27, 28]. Es konnte neben dem bekannten graphenoiden Anteil, ein Anteil an fullerenoiden Strukturen (5 Ringen) nachgewiesen werden. Dieser könnte sich aufgrund der veränderten Bedingungen im Brennraum bei minimal emittierenden Motoren bilden.

Die Nachoxidation während des Verbrennungsprozesses stellt einen wichtigen Vorgang für den innermotorischen Rußabbau dar. Er wird dadurch verstärkt, dass bei der Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff zahlreiche neue OH-, HO_2- und O-Radikale entstehen, die viel reaktiver als Sauerstoffmoleküle sind.
Die dabei freiwerdende Wärme wird teils an die Flamme übertragen und teils an die Umgebung abgegeben, sodass sich ein dynamisches Gleichgewicht einstellt, bei dem die Kettenreaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff außerhalb der Verbrennungszone stattfindet. Durch die steigende Temperatur gegen die Flammenfront werden die durch Diffusion entstandenen Rußteilchen teilweise wieder von reaktiven Radikalen oxidiert. Durch die Bildungs- und Abbauprozesse erhöht sich die Rußmenge im Brennstoffgemisch zuerst mit steigender Temperatur und fällt bei einem weiterem Temperaturanstieg wieder ab [29].
Der schematische Ablauf der während der Verbrennung im Zylinder gebildeten und wieder oxidierten Rußmengen ist in Abbildung 13 dargestellt.

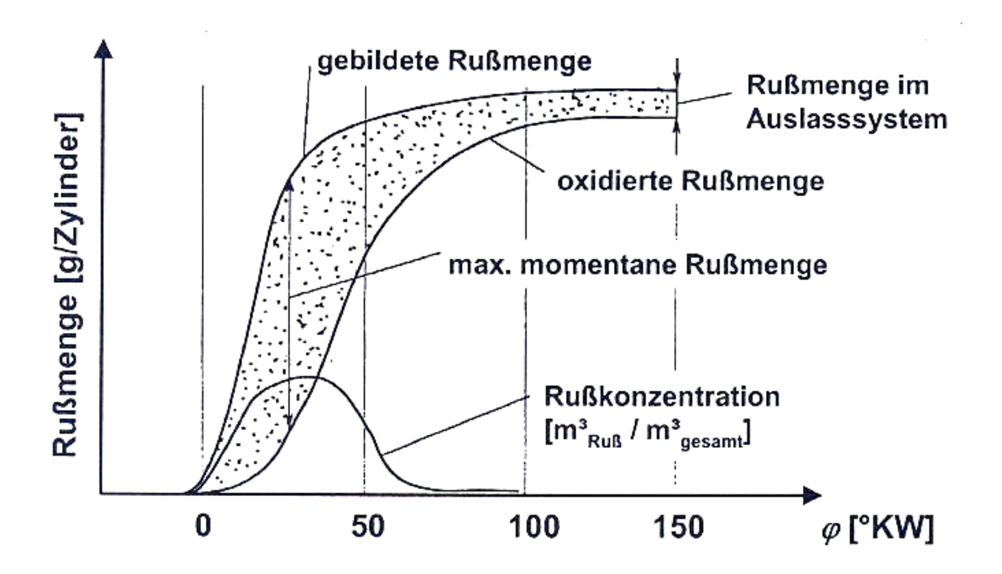


Abbildung 13 Schematischer Verlauf der Rußmenge über Grad Kurbelwinkel bei der dieselmotorischen Verbrennung [30].

Untersuchungen haben gezeigt, dass die Rußbildung während der Verbrennung durch verbesserte Gemischaufbereitung im verstärktem Ausmaß auftreten kann [31]. Allerdings nimmt auch die Nachoxidation des entstandenen Rußes deutlich zu, sodass die am Ende der Verbrennung verbleibende Rußmenge geringer wird.

3. Motorenprüfstände

3.1. Aufbau eines Motorenprüfstandes

Der Prüfstand besteht aus einem Motor mit Steuergerät (EDC Electronic Diesel Control), der Wasserwirbelbremse (bzw. elektrischen Bremse bei dynamischen Prüfständen), einer Abgasmessanlage, sowie der Prüfstandsregelung mit Bedienpult.

Das vom Motor abgegebene Drehmoment wird mit einer Gelenkwelle auf die Wasserwirbelbremse übertragen. Diese stützt sich mit einem Hebelarm auf einer Kraftmessdose ab. Aus dem Kraftsignal, der Hebelarmlänge und der mittels Inkrementgeber erfassten Drehzahl wird die Motorleistung errechnet.

Der Motor mit EDC-Steuergerät, die Wasserwirbelbremse sowie die Messwertaufnehmer für Drehmoment und Drehzahl bilden einen Regelkreis. Die Sollwertvorgaben für Drehzahl und Drehmoment werden vom Bedienpult bzw. dem Rechner manuell oder automatisch vorgegeben. Die in der Prüfstandsregelung abgelegten Belastungsgrenzwerte sorgen dabei für einen sicheren Betrieb.

Damit die Reproduzierbarkeit von Versuchsergebnissen gewährleistet ist, werden die Temperaturen von Ladeluft, Motorkühlwasser, Kraftstoff und Prüfstandszelle konditioniert.

3.2. Messwerterfassung

Die Aufnahme der Messwerte kann entweder manuell oder automatisch erfolgen. Im manuellen Betrieb wird der gewünschte Betriebspunkt am Bedienrechner eingestellt und nach dem Erreichen eines stationären Zustandes die Messwertaufnahme gestartet.

Im Automatikbetrieb wird der vorher auf dem Leitrechner abgelegte Prüfablaufplan vollautomatisch von der Prüfstandssteuerung abgefahren. Die Rechen- und Messwertergebnisse werden angezeigt und abgespeichert.

Die erfassten Messdaten werden dann in einer Microsoft Access-Datenbank aufgenommen und können als Zahlentabellen ausgegeben oder mit geeigneten Programmen (Uniplot, Excel) als Grafiken dargestellt bzw. ausgewertet werden.

3.3. Abgasmesstechnik am Motorenprüfstand

3.3.1. Chemolumineszenzdetektor (CLD) zur NO/NO_x Messung

Die Analyse von Stickoxiden erfolgte mit Hilfe eines Chemolumineszenzdetektors (CLD). Das Messprinzip basiert auf der Oxidation von NO durch Ozon zu angeregtem NO_2*. Fällt das angeregte Stickstoffdioxidmolekül wieder in seinen Grundzustand zurück, so erfolgt dies unter Aussendung einer Strahlung mit charakteristischer Wellenlänge.

$$NO+O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2$$

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + hv$$

Die ausgesendete Strahlung passiert einen für diese Wellenlänge ausgelegten optischen Filter (Monochromator) und trifft anschließend auf einen Photomultiplier, der ein der NO-Konzentration proportionales Signal liefert.

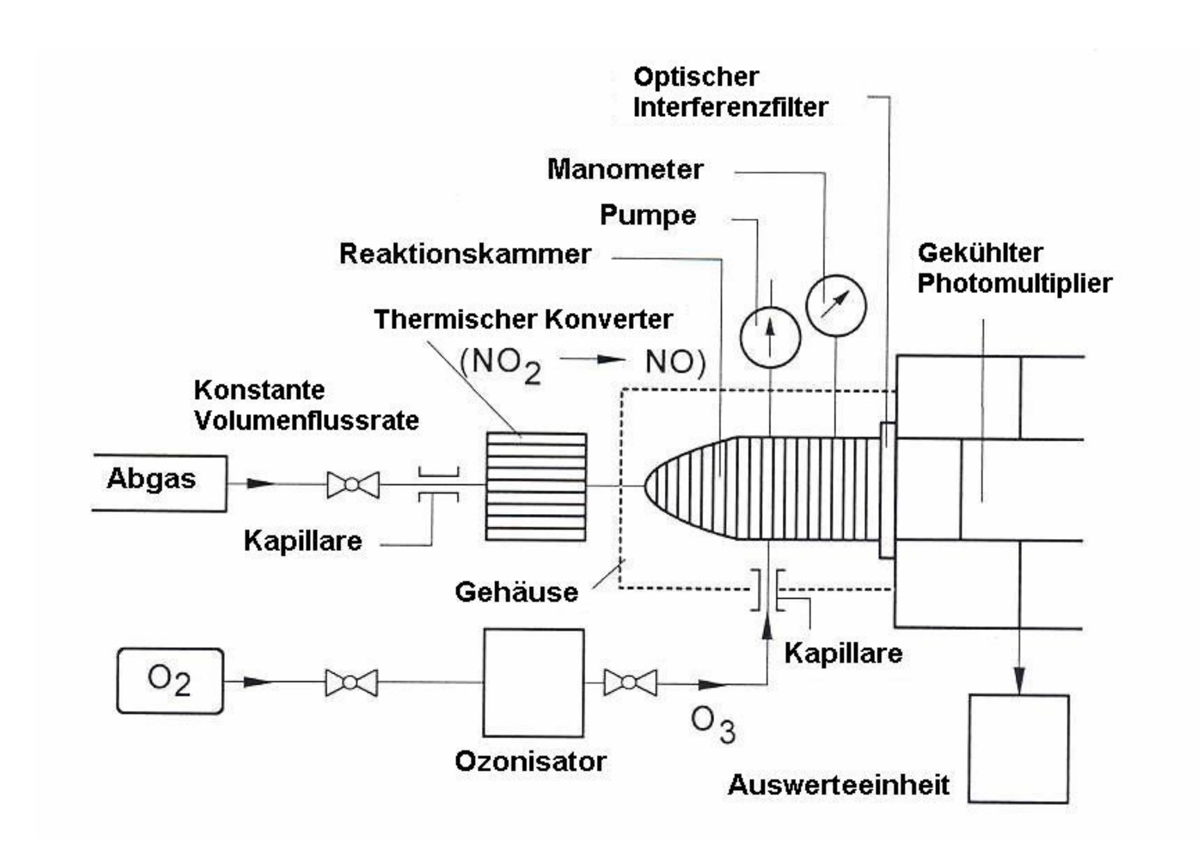


Abbildung 14 Aufbau eines Chemilumineszenzdetektors zur Messung von NO/NO_x im Dieselabgas [32].

Im Dieselabgas tritt jedoch neben NO auch NO_2 auf. Deshalb ist es notwendig, das NO_2 zuerst zu NO zu reduzieren. Dies geschieht an einem beheiztem Edelstahlkonverter (>650°C). Bei hohen Stickstoffdioxidkonzentrationen kann dieses jedoch nicht vollständig umsetzt werden. Deshalb ist in diesem Fall mit einer Mindererfassung durch den CLD zu rechnen.

Zusätzlich gibt es ein weiteres Problem: Um eine Kondensation von Wasser in der unbeheizten Messküvette zu vermeiden, wird das Messgas vor Eintritt in den Analysator in einem Messgaskühler auf 4°C abgekühlt und dadurch das im Abgas enthaltene Wasser größtenteils abgeschieden.

Da NO_2 in Gegenwart von NO in Wasser zu HONO reagiert (Bildung von salpetriger Säure), werden bis zu 20% des NO_x im Messgaskühler abgeschieden werden, was bei der Ermittlung der Gesamt-NO_x-Konzentration zu entsprechenden Messfehlern führen kann [33].

3.3.2. Flammenionisationsdetektor (FID) zur Kohlenwasserstoffanalyse

Zur Bestimmung der Gesamtkohlenwasserstoffe im Dieselabgas wird ein Flammen-Ionisationsdetektor (FID) eingesetzt.

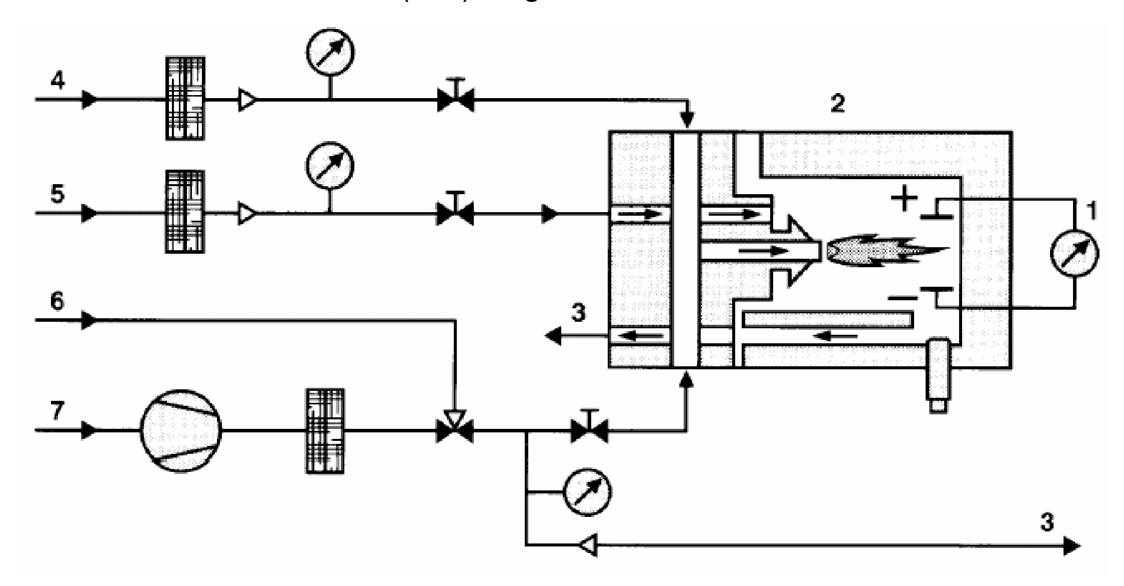


Abbildung 15 FID-Analysator zur Bestimmung des Gesamtkohlenwasserstoffgehaltes im Abgas. Legende: 1. Datenausgabe, 2. Brenner, 3. Auslass, 4. Wasserstoff, 5. kohlenwasserstofffreie Luft, 6. Kalibriergas, 7. Abgas [32].

Das Messprinzip beruht auf der Ionenbildung aus Kohlenwasserstoffen in einer Wasserstoffflamme. Um die Ionen detektieren zu können, sind Elektroden im Brennraum angebracht, zwischen denen eine Spannung anliegt. Kommt es nun durch Kohlenwasserstoffe zur Ionenbildung, so ändert sich die Spannung zwischen den Elektroden proportional zum Kohlenwasserstoffgehalt im Abgas (Abbildung 15). Um eine Kondensation und Abscheidung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen zu vermeiden, ist es notwendig, die Probennahmeleitungen auf 190°C zu beheizen.

3.3.3. Nichtdispersiver Infrarotanalysator (NDIR) zur CO/CO_2 Messung

Das für die Kohlenmonoxidanalyse eingesetzte Verfahren der nichtdispersiven Infrarot-Analyse (NDIR) macht sich den Effekt zunutze, dass mehratomige Gase

infrarote Strahlung in Banden absorbieren können, die für jedes Gas spezifisch sind.

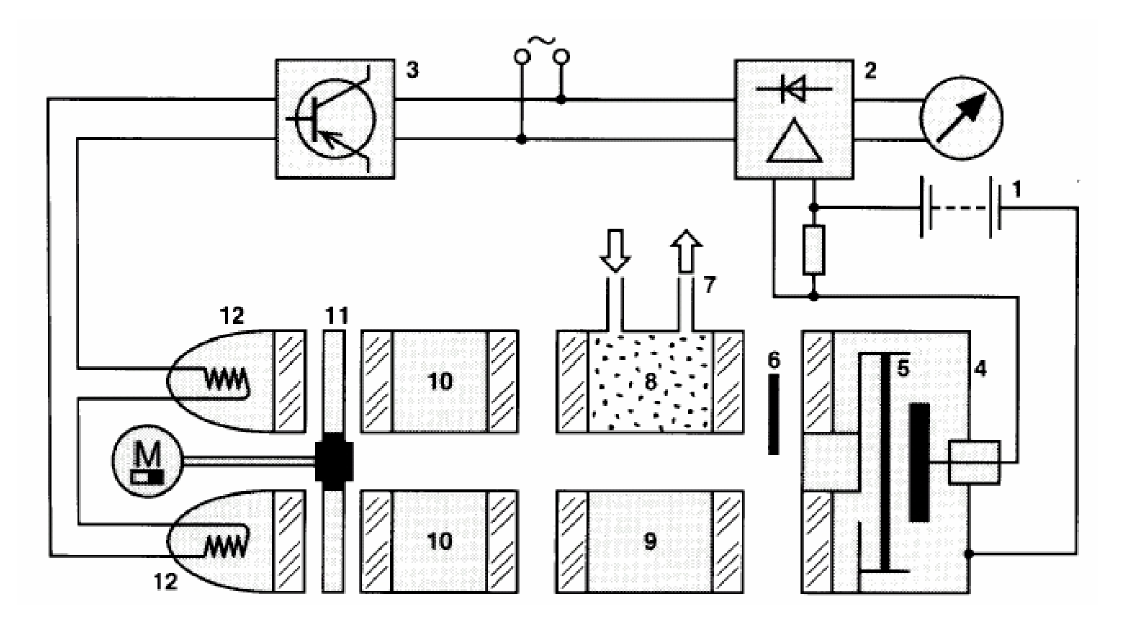


Abbildung 16 NDIR-Gasanalysator zur Bestimmung der CO/CO_2-Konzentration im Abgas. Legende: 1. Gleichspannungsquelle, 2. Verstärker, 3. Netzstabilisierung, 4. Empfängerkammer, 5. Metallmembran, 6. Blende, 7. Abgas, 8. Messküvette, 9. Vergleichsküvette, 10. Filterküvette, 11. motorgetriebenes Blendenrad, 12. Strahlungsquelle [32].

Das kontinuierlich in eine Messküvette eingebrachte Messgas wird abwechselnd mit einer Vergleichsküvette von infraroter Strahlung durchstrahlt. Die Vergleichsküvette ist mit einem Gas gefüllt, das im Wellenlängenbereich der zu untersuchenden Abgaskomponente keine infrarote Strahlung absorbiert. Um Querempfindlichkeiten zu vermeiden, wird eine sogenannte Filterküvette vorgeschaltet. Es handelt sich hierbei um einen Monochromator, der nur Licht einer bestimmten Wellenlänge passieren lässt. Nachdem die Strahlung die Mess- und Vergleichsküvette durchlaufen hat, trifft sie auf die Empfängerkammer. Diese ist mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt, das sich je nach Intensität der einfallenden Strahlung mehr oder weniger erwärmt. Da die Messkammern für die abwechselnd aus Mess- und Vergleichsküvette eintreffende Strahlung durch eine Metallmembran getrennt sind, baut sich eine Temperatur- und Druckdifferenz auf, die in eine der Konzentration proportionale Spannung umgewandelt werden kann (Abbildung 16). Ein Nachteil ist die Querempfindlichkeit zu Wasserdampf, die einen Meßgaskühler zur Wasserabscheidung erfordert.

3.3.4. FTIR-Multikomponenten-Abgasmessung

Ähnlich der NDIR-Analyse basiert auch die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) auf der Absorption von Infrarotstrahlung einer für jede Molekülart charakteristischen Wellenlänge. Wird eine Meßküvette in den Strahlengang eingebracht, so wird die Intensität der IR-Strahlung bei molekülspezifischen Wellenlängen geschwächt. Anders als bei der NDIR-Analyse kann man hierbei nicht nur eine einzige charakteristische Wellenlänge untersuchen und damit die Konzentration einer bestimmten Abgaskomponente bestimmen, sondern durch den Einsatz eines Interferometers ist man in der Lage, einen weiten Wellenlängenbereich zu erfassen und dadurch mehrere Stoffe gleichzeitig zu detektieren. Das aufgenommene Interferogramm wird mittels einer Fouriertransformation in ein auswertbares Spektrum umgewandelt. Insbesondere stickstoffhaltige Verbindungen sind so simultan und direkt zu analysieren. Deshalb ist bei der Messung von NO_2 das FTIR der artefaktbehafteten CLD-Methode vorzuziehen. Bei den Kohlenwasserstoffen sind nur die kurzkettigen Verbindungen eindeutig zu identifizieren, eine Bestimmung der Gesamtkohlenwasserstoffe ist möglich. Die Konzentrationsausgabe (max. 24 Komponenten) erfolgt mittels einer rechnergestützten Auswertung (CLS) in Echtzeit.

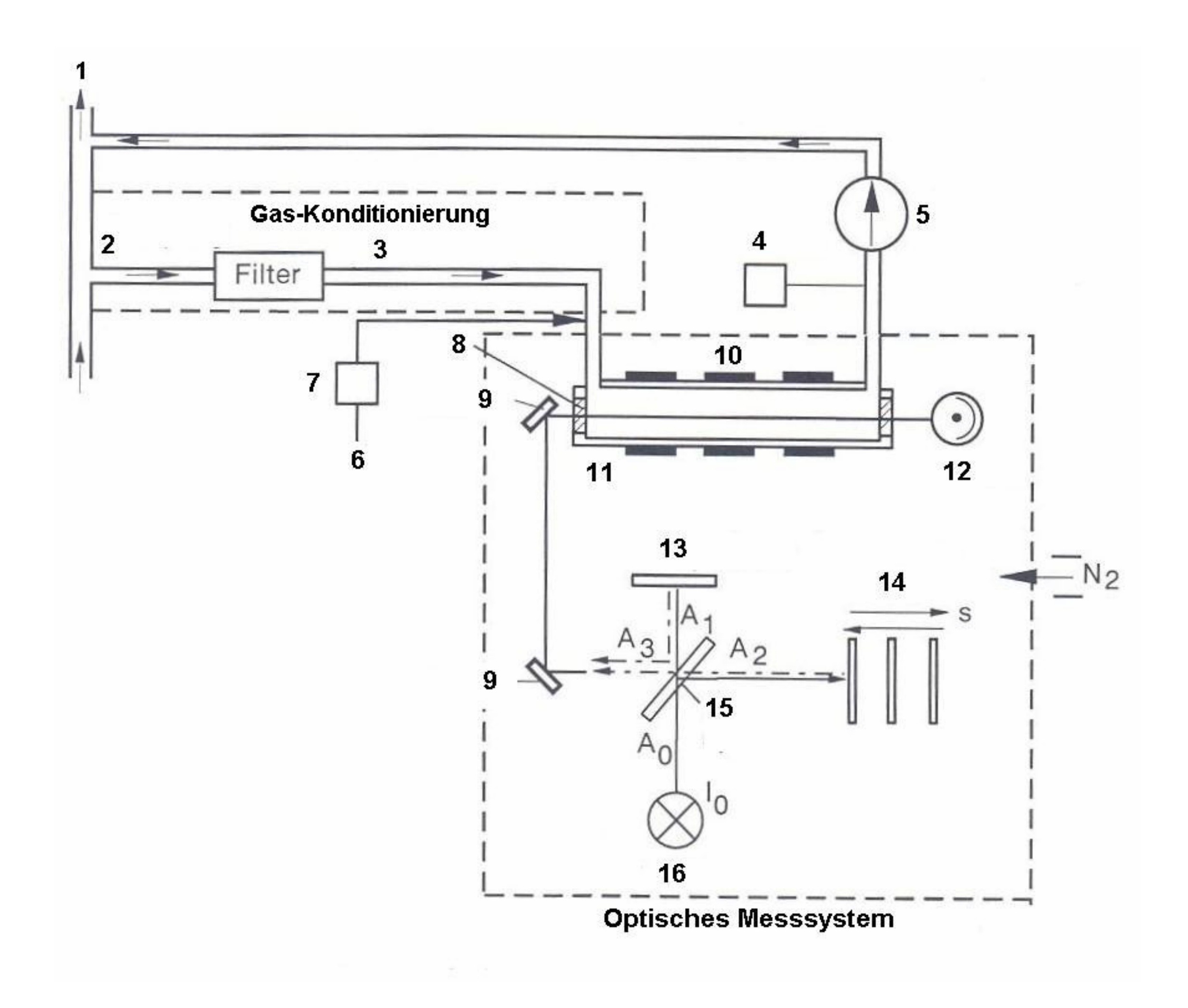


Abbildung 17 Aufbau eines FTIR-Spektrometers zur Multikomponentengasanalyse im Dieselmotorenabgas [32]. Legende: 1. Abgas, 2. Probenahme, 3. Beheizte Leitung, 4. Controller, 5. Pumpe, 6. Verdünnte Abgasleitung (alternativ), 7. Ventil, 8. Fenster, 9. Spiegel, 10. Heizung, 11. Beheizte Messzelle (185°C), 12. IR-Detektor, 13. Fester Spiegel, 14. Beweglicher Spiegel, 15. Strahlteiler, 16. IR-Strahlquelle.

Die durchstrahlte Meßküvette wird auf 185°C temperiert, so dass ein Meßgaskühler nicht notwendig ist.

3.4. Verdünnte Abgasprobennahme am Motorenprüfstand

3.4.1. Verdünnungstunnel

An Motorenprüfständen für Nutzfahrzeuge wird zur Partikelprobennahme meist ein Verdünnungstunnel eingesetzt. Dieses System simuliert eine Vollstromverdünnung. Es wird konstant ein definierter Teil des Abgases aus der Abgas-

leitung entnommen und entsprechend mit Verdünnungsluft versetzt. Das Verdünnungsverhältnis entspricht dabei dem, das auch im Vollstromtunnel herrschen würde. Das so verdünnte Abgas wird über einen Filter geleitet. Als Filtermaterial wurden teflonbeschichtete Quarzfaserfilter (PALLFEX EMFAB 70 mm Ø) verwendet. Der beladene Filter wird einer Wägung unterzogen. Der Aufbau des Verdünnungstunnels ist in Abbildung 18 zu sehen.

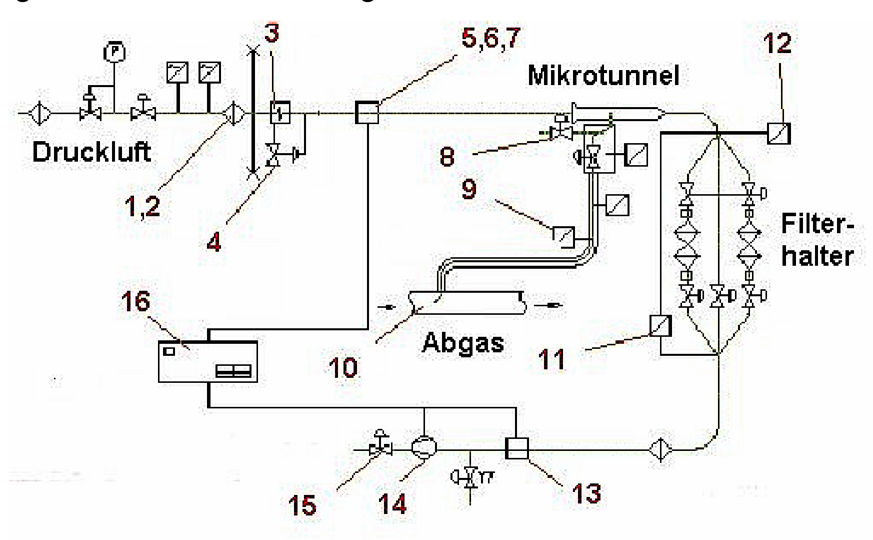


Abbildung 18 Aufbau des Verdünnungstunnels (Mikrotrol 4, NOVA MMB Schwarzenberg): Legende: 1. Luftfilter 2. Filterelement 3. Wärmetauscher 4. Kühlwasser-Regelventil 5. Druckmessumformer 6. Kalibrier- und Durchflussmesser 7. Temperaturfühler 8. Kugelventil 9. Temperaturfühler 10. Entnahmesonde 11. Druckmessumformer 12. Temperaturfühler 13. Massendurchflussmesser 14. Probenpumpe 15. Kugelventil 16.Steuerrechner [34].

Die Probenahme für das SMPS am Motorenprüfstand erfolgte überwiegend mittels eines Verdünnungstunnels. Das durch den Verdünnungstunnel entnommene verdünnte Abgas wurde mittels eines 1 m langen Tygonschlauches dem SMPS zugeführt. Nach dem Durchlaufen des Messgerätes wurde das verdünnte Abgas zurück in den Verdünnungstunnel geleitet. Bei Messungen vor und nach einem Abgasnachbehandlungssystem wurden gleiche Verdünnungsverhältnisse gewählt, um das Ergebnis durch Verdünnungseffekte nicht zu beeinflussen.

3.4.2. Partikelprobenahme mittels Ejektorverdünner

Dieser Verdünner (Dekati OY, Finland) funktioniert nach dem Prinzip eines Ejektorverdünners. Motorenabgas wird in der Verdünnungsstufe mit getrockneter und gefilterter Druckluft auf einen Faktor 1:10 verdünnt. Der Verdünnungsfaktor ist fest und durch die Düse bestimmt. Er variiert in einem Bereich von etwa +/- 30 % durch den gegebenen Vordruck. Mehrere Verdünner sind kaskadierbar, um höhere Verdünnungsverhältnisse zu erzielen. In dieser Arbeit wird überwiegend die zweistufige Konfiguration verwendet. In der ersten Verdünnungsstufe wird Motorenabgas mit Druckluft bei Abgastemperatur (etwa 200-400°C) verdünnt. In der zweiten Verdünnungsstufe erfolgt die Verdünnung mit Druckluft bei Raumtemperatur. Den Aufbau am Motorenprüfstand zeigt Abbildung 19.

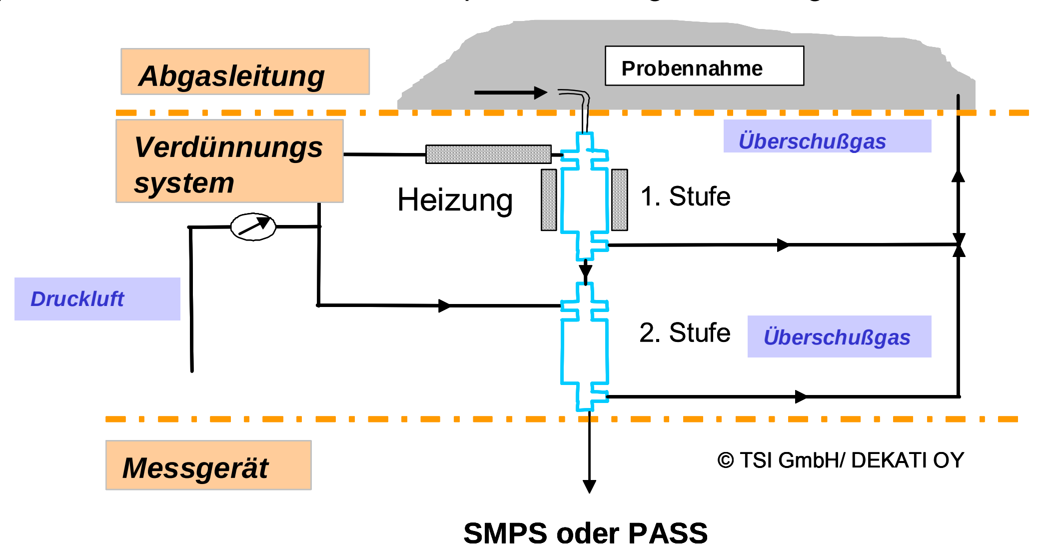


Abbildung 19 Dieselabgasprobennahme mittels 2-stufigem beheizten Ejektor-Verdünnungssystem [35].

Es zeigten sich beim Betrieb am Motorenprüfstand Probleme, die die Verwendung des Verdünnungssystems einschränkten. Aufgrund von Druckschwankungen in der Abgasleitung variiert das Verdünnungsverhältnis bei einer Stufe zwischen 1:7 bis 1:12. Dementsprechend müsste es mitbestimmt (z. B. durch Messung der CO_2 Konzentration: roh/verdünnt) und korrigiert werden. Das bei einer zweistufigen Verdünnung erreichte Verdünnungsverhältnis von 1:100 ist bei den neueren Motoren ab EuroIII-Emissionsniveau deutlich zu hoch. Um ein möglichst geringes Signal-zu-Rauschverhältnis zu erhalten, reichen meist Verdünnungsverhältnisse zwischen 1:5 und 1:10 aus. Dies ist mit dem in dieser Arbeit verwendeten

Verdünnungstunnel möglich. Der Einsatz von nur einer Ejektorstufe zur Verdünnung erfolgte nur in Ausnahmefällen, da hierbei immer eine Bestimmung des Verdünnungsverhältnisses notwendig war.

3.4.3. Berechnung der ESC-Partikelanzahlgrößenverteilungen

Für Aussagen über eine mittlere Partikelanzahlemission während eines ESC werden die 13 einzelnen anzahlbezogenen Größenverteilungskurven, die mittels SMPS bestimmt wurden, zu einem ESC-Summenergebnis zusammengefasst. Hierzu werden die gemessenen Einzelstufenergebnisse mit der Einheit Partikel/cm^3 mit der Abgasdichte (1,29 g/cm^3) und der Abgasmasse in Partikel/mg umgerechnet. Diese Werte werden auf Rohabgaskonzentration umgerechnet und dann gewichtet und leistungskorrigiert aufsummiert. Die Berechnung zeigt Gleichung 1.

$$Partikel_{nm}\left[kWh^{-1}\right]=\frac{\sum_{n=1}^{13} Partikel_{nm}\left[kg^{-1}\right]*q*W_F*m_{Abgas}\left[\frac{kg}{h}\right]}{\sum_{n=1}^{13} P\left[kW\right]W_F}$$

Gleichung 1

q = Verdünnungsverhältnis

W_F = Stufenwichtungsfaktor im ESC (vgl. 2.3.1)

m_{Abgas} = Abgasmassenstrom [kg/h] = m_{Luft} + $m_{Kraftstoff}$

P = Leistung [kW]

4. Chemische Methoden der Partikelanalytik

4.1. Organisch löslicher Anteil (SOF)

Bei der Partikelanalyse werden die Bestandteile der SOF (SOF: Soluble Organic Fraction) aufgrund ihres physikalischen Verhaltens identifiziert. Dabei wird angenommen, dass die niedermolekularen Komponenten der SOF aus niedermolekularen Ausgangsstoffen gebildet werden, während die höhermolekularen Komponenten aus höhermolekularen Ausgangsstoffen resultieren.

Dies bedeutet, dass die niedermolekularen Komponenten dem Dieselkraftstoff zugesprochen werden können und die höhermolekularen dem Motorenöl.

Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass in der niedermolekularen Fraktion Crackprodukte aus dem Motorenöl vorkommen und in der höhermolekularen Fraktion Polymerisationsprodukte aus niedermolekularen Komponenten. Weiter besteht ein Übergangsbereich, in dem Kettenlängen erfasst werden, die sowohl im Kraftstoff als auch im Motorenöl vorkommen.

Höhermolekulare und niedermolekulare Komponenten der SOF besitzen aufgrund ihrer Kettenlänge bzw. Molekülgröße unterschiedliche Siedebereiche, so daß ihr Massenverhältnis zueinander durch Gaschromatographie oder eine thermogravimetrische Analyse festgestellt werden kann.

Bei der klassischen Durchführung wird ein mit Dieselruß beladener Filter in einer Soxhlet-Apparatur mittels Dichlormethan für mindestens 10 Soxhlet-Zyklen extrahiert [36]. Dabei wird der organisch lösliche Anteil (SOF) gewonnen, zurück bleibt der organisch unlösliche Anteil (INSOF). In dieser Arbeit wurde statt der klassischen, zeitaufwendigen Soxhlet-Extraktion die schnellere Extraktion mittels ASE (Accelerated Solvent Extraction) verwendet. Hierbei wird bei hohem Druck und hoher Temperatur (150 bar, 200°C) gearbeitet (vgl. 8.5.3).

Der Filter wird vor und nach der Prozedur gewogen, die ermittelte Differenz entspricht dem organisch löslichen Anteil. Der gewonnene Extrakt kann mittels GC weiter untersucht werden, um ihn in einen Kraftstoff- und Motorenölanteil aufzutrennen [37].

4.2. Kohlenstoff

Die Bestimmung des Kohlenstoffanteils in Dieselruß ist mit verschiedenen Verfahren möglich, die im Folgenden kurz erläutert werden.
Die coulometrische Kohlenstoffbestimmung [38] ist ursprünglich für straßennah gesammelte Immissionsfilterproben entwickelt worden, wird aber auch direkt für Dieselrußfilterproben von Motorprüfständen und Fahrzeugen eingesetzt.
Die Bestimmung des Kohlenstoffs erfolgt hierbei durch Verbrennen der Probe unter Sauerstoff und der coulometrischen Detektion des dabei gebildeten CO_2.
Ein weiteres von der Firma HORIBA entwickeltes Gerät arbeitet bei höheren Temperaturen (1000°C) und kürzeren Kontaktzeiten von 4 min. Die Detektion des gebildeten CO_2 erfolgt mittels eines NDIR-Detektors [39].
Bei einer anderen Methode kann die Thermodesorption von Filterproben im einem Ofen bei 180°C (5 h) genutzt werden, um mittels Wägung vor und nach der Desorption den flüchtigen Anteil (VOF Volatile Organic Fraction) zu bestimmen [40]. Dabei ist der ermittelte SOF-Anteil definitionsgemäß nicht identisch mit dem VOF-Anteil [41,42].

4.3. Sulfat

Die Bestimmung des Sulfatanteils in Filterproben kann nach Standardvorschriften durch eine Extraktion mit einer Mischung aus Isopropanol/Wasser im Ultraschall-bad bzw. in einer Soxhletapparatur erfolgen [43]. In dieser Arbeit wurde die Extrationsprozedur mittels ASE mit reinem Wasser durchgeführt (vgl. 8.5.2). Die Wägung der Filter nach der Extraktion gibt Aufschluss über den wässrig löslichen Anteil. Der Sulfatanteil im gewonnenen Extrakt kann mittels Ionenchromatographie quantifiziert werden.

4.4. Ölasche

Zur Bestimmung von einzelnen Elementen in Dieselabgaspartikeln können moderne spurenanalytische Methoden wie die TXRF oder ICP-MS bzw –OES eingesetzt werden [44].

5. Physikalische Methoden der Partikelanalytik

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Messverfahren zur physikalischen Charakterisierung von Dieselabgaspartikeln vorgestellt. Eine allgemeine Beschreibung von Aerosolmessgeräten findet sich in [45, 46] und [59].

5.1. Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

Mit einem SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) kann die anzahlbezogene Partikelgrößenverteilung eines Aerosols bestimmt werden. Für eine Messung werden minimal 30 s benötigt. Der Messbereich beträgt je nach eingestelltem Gasfluss für den Nano-DMA (NDMA) 2 - 168 nm und 13 - 833 nm für den Long-DMA (LDMA). Die maximal messbare Konzentration an Partikeln, liegt bei 10^8 Partikeln/cm^3 (bei 10 nm). Die Angaben gelten für das in dieser Arbeit verwendete SMPS-System 3936 (Klassierer EC 3080, DMA 3081 und 3085) der Fa.TSI.

Im Folgenden werden die wichtigsten Grundlagen und Grundkomponenten eines SMPS-Systems erläutert [47].

Impaktortheorie und Betrieb:

Ein Impaktor ist vor dem Gaseinlass des elektrostatischen Klassierers (EC) montiert. Das Aerosol durchläuft zuerst den Impaktor, welcher Partikel einer bestimmten Größe durch Impaktion entfernt. Der Aerosolfluss wird durch eine Düse in Richtung einer Prallplatte beschleunigt [46].

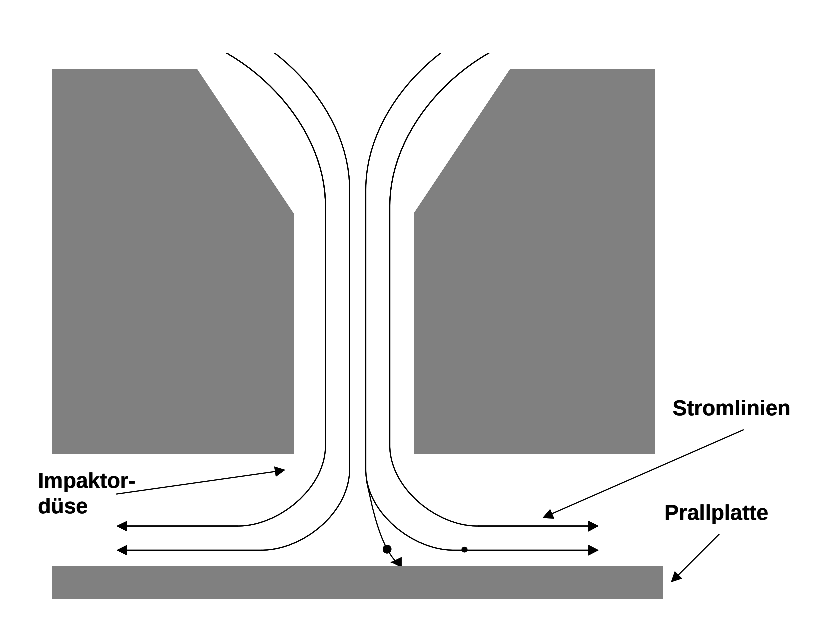


Abbildung 20 Querschnitt durch einen Impaktor [46].

Die Prallplatte zwingt den Aerosolstrom zu einer 90°-Ablenkung. Partikel mit einer zu großen Massenträgheit sind nicht in der Lage, dem Aerosolstrom zu folgen und treffen auf die Prallplatte. Kleinere Partikel können dem Aerosolstrom folgen, ohne auf die Prallplatte zu treffen und verlassen den Impaktor. Der Impaktor wird im SMPS-System verwendet, um Partikel zu entfernen, die größer als ihre bekannte aerodynamische Größe sind. Der aerodynamische Durchmesser, bei dem Partikel getrennt werden, wird als Abscheidedurchmesser („Cut-Point Diameter“) bezeichnet. Der Abscheidedurchmesser ist eine Funktion der Impaktorflussrate und des Düsendurchmessers. Mit dem Impaktor werden beim SMPS Partikel entfernt, die größer sind als der aerodynamische Durchmesser, bis zu welchem der Beitrag an Mehrfachladungen der Partikel korrigiert werden kann.

Mittels Gleichung 2 kann der Abscheidedurchmesser berechnet werden

$$D_{50} = \sqrt{\frac{9 \cdot \pi \cdot St \cdot \mu \cdot W^3}{4 \cdot \rho_P \cdot C \cdot Q}}$$ Gleichung 2

D_{50} = Partikel Abscheidedurchmesser [cm]

St = Stokes Zahl = 0,23

ρ_D = Partikeldichte [g/cm^3]

Q = Gasfluss [cm^3/s]

C = Cunningham Slipkorrekturfaktor [48]

= $1 + Kn\ [\alpha + \beta \exp(-\gamma / Kn)]$

(α = 1,142, β = 0,558, γ = 0,999)

Kn = Knudsen Zahl ($Kn = 2\lambda / Dp$)

λ = Mittlere freie Weglänge des Gases

μ = Gasviskosität [dyne * s/cm^2]

W = Düsendurchmesser [cm]

Die Stokes Zahl ist ein dimensionsloser Parameter, der die Impaktion kennzeichnet.

Der elektrostatische Klassierer:

Die Aufgabe des elektrostatischen Klassierers ist es, eine definierte Größenfraktion von Partikeln (monodisperse Fraktion) aus einem eintreffenden polydispersen Aerosolstrom zu extrahieren.

Im elektrostatischen Klassierer durchläuft das Aerosol eine ^{85}Krypton-Quelle, die als bipolarer Auflader (oder Neutralisator) dient. In diesem Neutralisator werden die Aerosolpartikel einer hohen Konzentration von bipolaren Ionen ausgesetzt. Die Partikel und Ionen erfahren aufgrund der zufälligen thermischen Bewegung der Ionen häufige Stöße untereinander. Die Partikel erreichen dadurch schnell einen Gleichgewichtszustand bezüglich ihrer bipolaren Ladungsverteilung.

Das aufgeladene Aerosol fließt vom Neutralisierer in den DMA (Differential Mobility Analyser). Der DMA besteht aus zwei konzentrischen Metallzylindern. Das polydisperse Aerosol (q_a) und Schleierluft (q_S, Sheat Air) werden am oberen Ende des Klassierers eingelassen und fließen durch den Zwischenraum der beiden Zylinder. Das Aerosol umhüllt den inneren Fluss der Schleierluft und beide fließen entlang der Zylinder als laminare Gasflüsse, ohne sich zu vermischen. Der innere Zylinder („Collector Rod“, innere Elektrode) ist definiert negativ geladen, während der äußere Zylinder geerdet ist. Dies erzeugt ein elektrisches Feld zwischen den beiden Zylindern. Das elektrische Feld zwingt die positiv geladenen Partikel durch den Schleierluftstrom in Richtung des negativ geladenen inneren Zylinders (negative Elektrode). Partikel werden entlang des inneren Zylinders abgeschieden (Abbildung 21).

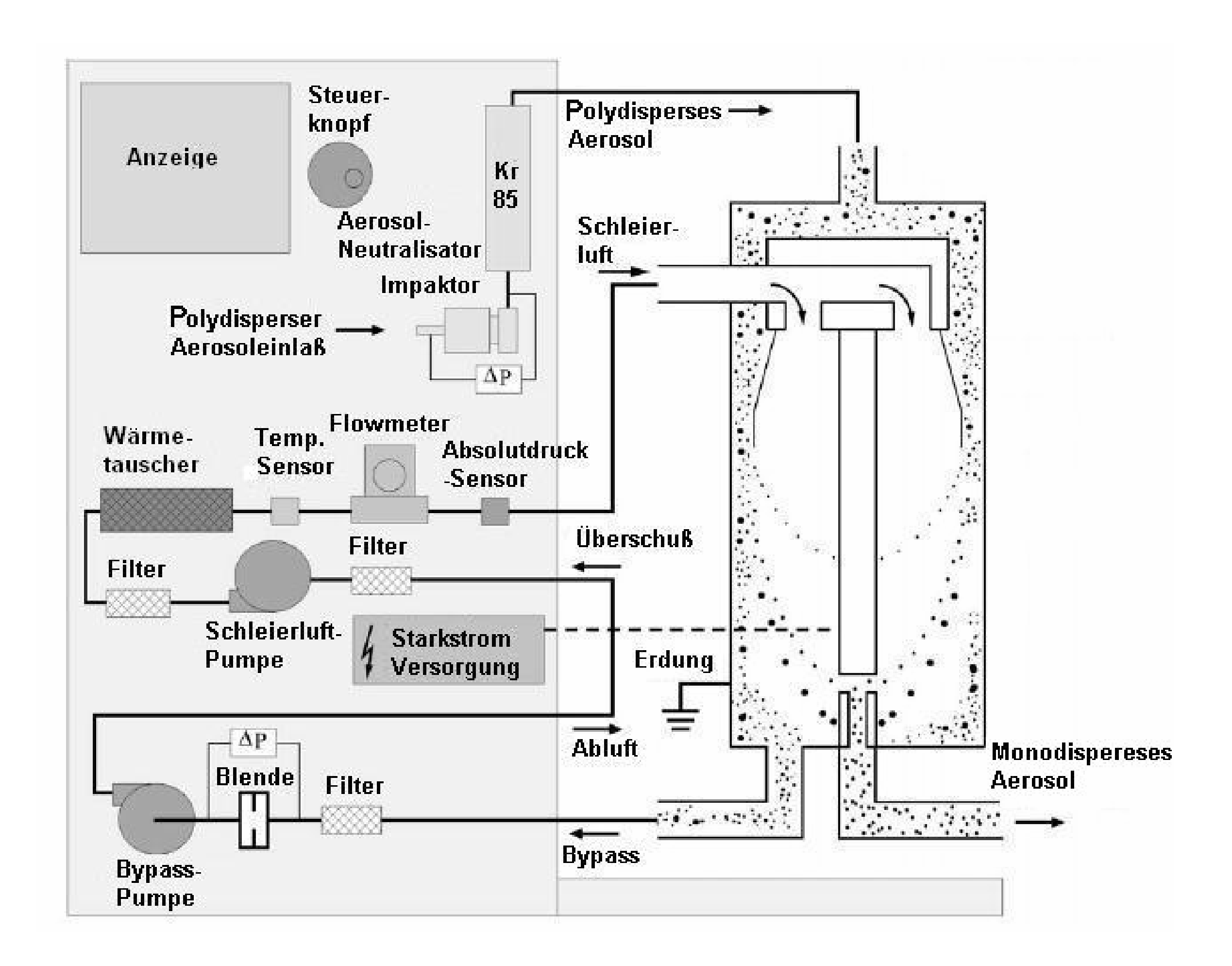


Abbildung 21 Flusschema des elektrostatischen Klassierers EC 3080 (TSI) mit LDMA [47].

Der Ort der Abscheidung hängt von der Mobilität der Partikel (Z_P), der Gasflussrate im Klassierer und der Klassierergeometrie ab. Partikel mit einer hohen elektrischen Mobilität werden im oberen Bereich des inneren Zylinders abgeschieden. Partikel mit einer niedrigen elektrischen Mobilität werden im unteren Teil des inneren Zylinders abgeschieden. Partikel in einem schmalen Bereich entsprechender elektrischer Mobilität können als monodisperser Aerosol-strom (q_M) den Klassierer durch einen schmalen Ringspalt am unteren Ende des DMA verlassen. Diese Partikel können dann einem Partikelzähler (z. B. CPC) zugeführt werden, um dort die Partikelkonzentration zu bestimmen. Die im Klassierer verbliebenen nicht abgeschiedenen Partikel werden durch einen Überschuß- (Excess) Gasfluss entfernt.

Ladungstheorie:

Die Partikelladungsverteilung, die für die Datenreduktion des SMPS verwendet wird, basiert auf einem theoretischen Modell, das von Wiedensohler et al. [49] entwickelt wurde und eine Näherung an die Fuchs´sche Diffusionstheorie [50] für Partikel im Mikrometerbereich ist.

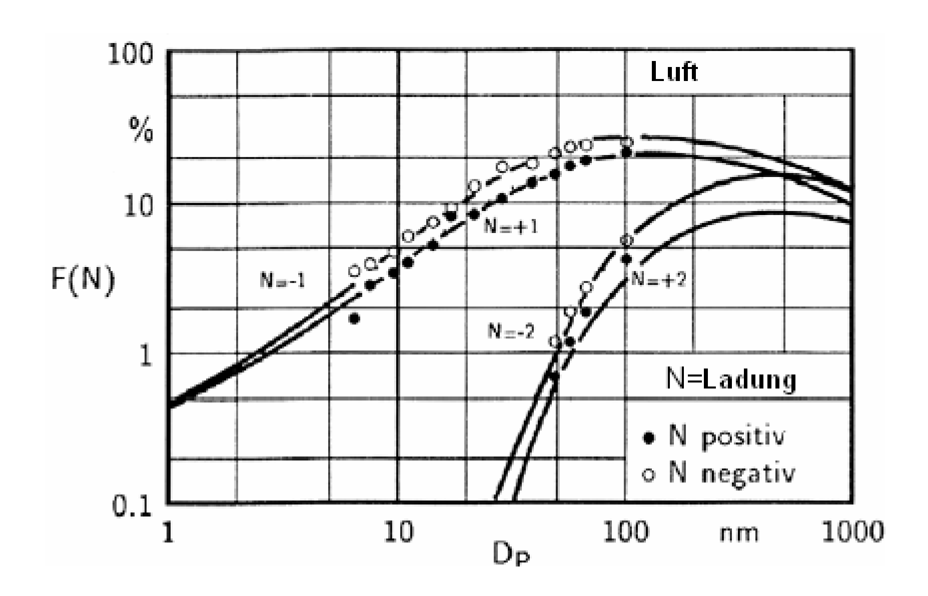


Abbildung 22 Bipolare Partikelladungsverteilung in Luft [51].

Abbildung 22 zeigt die gemessenen Daten von Wiedensohler et al. und die theoretischen Kurven, die auf der Fuchs´schen Theorie basieren und von Wiedensohler et al. berechnet wurden [51]. Die theoretisch bestimmte Ladungsverteilung stimmt gut mit den experimentellen Daten überein. Man kann in der Abbildung 22 erkennen, dass sich der Anteil an positiv geladenen Partikeln von dem Anteil an negativ geladenen Partikeln unterscheidet.

Die Partikel-Mobilitätstheorie:

Wie bereits erwähnt, werden nur Partikel in einem schmalen Bereich elektrischer Mobilität vom DMA extrahiert und vom Partikelzähler detektiert. Zur Bestimmung der Partikelgröße, die diesem Mobilitätsbereich entspricht, wird im folgenden eine entsprechende Definition der elektrischen Mobilität entwickelt.

Ein Aerosolpartikel in einem elektrischen Feld E, das n elektrische Ladungen trägt, erfährt eine elektrische Kraft, die es aus dem Gasstrom zwingt, in dem es getragen wird. Es erreicht sehr schnell seine Endgeschwindigkeit v. Die

resultierende Zugkraft auf das Partikel wird durch das Stokes´sche Gesetz vorgegeben. Diese Gleichung kann nach der elektrischen Kraft aufgelöst werden, um die elektrische Mobilität der Partikel zu bestimmen. Die elektrische Mobilität Z_P ist damit die Fähigkeit des Partikels, sich in einem elektrischen Feld zu bewegen (Gleichung 3).

$$Z_P = \frac{n \cdot e \cdot C}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot D_P} \quad \text{Gleichung 3}$$

N = Zahl der Elementarladungen des Partikels

e = Elementarladung ($1{,}6 \times 10^{-19}$ Coulomb)

C = Cunningham Slip-Korrektur

μ = Gasviskosität [dyne * s/cm^2]

D_P = Partikeldurchmesser [cm]

Der Bereich der Partikeldurchmesser, die durch den elektrostatischen Klassierer entfernt werden, hängt nicht nur von der elektrischen Mobilität des Partikels ab. Knutson [52] bestimmte die Beziehung zwischen der elektrischen Mobilität des Partikels und den Klassiererparametern. Der Zusammenhang wird in Gleichung 4 dargestellt,

$$Z_P^* = \frac{q_{sh} \cdot}{2 \cdot \pi \cdot \bar{V} \cdot L} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \quad \text{Gleichung 4}$$

die Mobilitätsbandbreite ΔZ_P^* durch Gleichung 5.

$$\Delta Z_P = \frac{q_a}{q_{sh}} \cdot Z_P^* \quad \text{Gleichung 5}$$

Mit folgenden Parametern:

Z_P^* = eingestellte Mobilität (wenn $q_a = q_{sh}$, dann gilt $Z_P = Z_P^*$)

q_a = Aerosolflussrate durch den Klassierer ($q_s + q_p$: monodisperse Flussrate und polydisperse Flussrate)

q_{sh} = Schleierluftflussrate (entspricht der Überschussflussrate)

r_2 = äußerer Radius des Freiraums zwischen den Elektroden

= $1{,}961 \pm 0{,}01$ cm für den LDMA* und den NDMA* (Long-/Nano-DMA)

r_1 = innerer Radius des Freiraums zwischen den Elektroden

= 0,937±0,01 cm für den LDMA* und NDMA*

V = mittlere Spannung der inneren Elektrode [V]

L = Länge zwischen polydispersem Aerosoleinlass und monodispersem Aerosolauslass

= 44,369±0,074 cm (für den LDMA*)

= 4,987±0,015 cm (für den NDMA*)

* (Die Angaben gelten für die in dieser Arbeit verwendeten DMA-Modelle)

Die Gleichungen 2 und 3 können kombiniert werden, um die Beziehung zwischen dem Partikeldurchmesser, der an der inneren Elektrode angelegten Spannung, der Zahl der Ladungen auf den Partikeln, der Flussrate im Klassierer und den Geometrien für den NDMA und den LDMA zu liefern (Gleichung 6):

$$\frac{D_P}{C} = \frac{2 \cdot n \cdot e \cdot \overline{V} \cdot L}{3 \cdot \mu \cdot q_{sh} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}} \qquad \text{Gleichung 6}$$

Mit Gleichung 6 kann der Partikeldurchmesser von Partikeln berechnet werden, die den Klassierer durch den unteren Ringspalt verlassen, wenn die Zahl der Partikelladungen bekannt ist. Die Mehrzahl der Partikel trägt im Ladungsgleichgewicht nur eine Ladung. Eine kleine Fraktion der Partikel trägt jedoch mehrere Ladungen.

Ein Partikel mit einer bestimmten Mobilität kann als ein kleines Partikel mit einer einfachen Ladung oder als ein größeres Partikel mit mehrfachen Ladungen den DMA verlassen. Beide haben dieselbe Mobilität und werden dem monodispersen Aerosolstrom zugeführt.

In Gleichung 6 wird die Diffusionsverbreiterung nicht berücksichtigt, die für Partikel <50 nm von Bedeutung ist. Eine umfangreichere Beschreibung findet sich bei [53].

Nachdem die Partikel entsprechend ihrer elektrischen Mobilität klassiert wurden, können sie mit einem CPC (vgl. 5.2) oder Elektrometer gezählt werden.

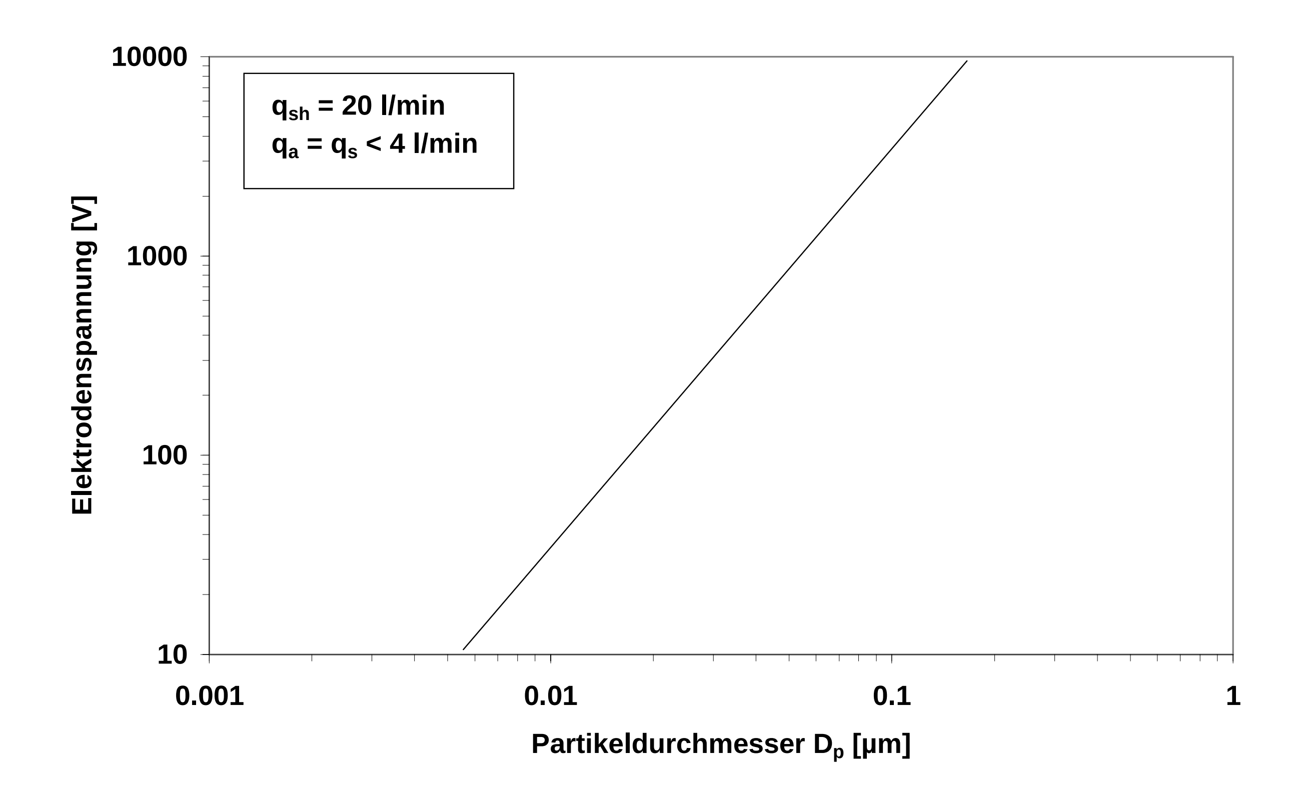


Abbildung 23 Elektrodenspannung als Funktion des Partikeldurchmessers für normale Betriebsbedingungen des LDMA [54].

<u>Datenaufnahmeprozess</u>:

Wenn bei dem SMPS-System durch den Mikrocomputer eine Messung gestartet wird, sendet der Rechner dem Kondensationskernzähler (CPC, vgl. 5.2) die entsprechenden Scan-Parameter. Der CPC steuert über seinen analogen Ausgang die Elektrodenspannung des DMA. Der CPC zählt die Partikel die den DMA verlassen. Diese Daten werden mit 10 Hz an den Computer übertragen.

Während des Scans wird die Elektrodenspannung kontinuierlich erhöht (Up Scan) und den DMA verlassen zunehmend größere Partikel. Die Größe hängt von dem elektrischen Feld ab, dem sie ausgesetzt waren. Die vom CPC erfassten Rohdaten werden intern gespeichert. Der Computer wandelt diese Partikelrohdaten, unter der Annahme, dass jedes Partikel nur eine Ladung trägt, in Partikelgrößenklassen um (64 Kanäle pro Dekade).

Die Partikelkonzentration in jedem Größenkanal wird mittels Software, unter Berücksichtigung der folgenden Daten, berechnet: den Rohpartikelanzahlen in einem Partikelgrößenkanal, Ladungswahrscheinlichkeit bezüglich Einfachladungen, Korrekturen der Mehrfachladungen (falls gewünscht), Breite der

Transferfunktion, DMA-Flussraten, CPC-Flussrate, der Messzeit t_c für einen Größenkanal, Slip-Korrektur, dem D_{50}-Impaktor-Abscheidedurchmesser sowie der Effizienzen des CPC und DMA.

Die Transferfunktion ist definiert als die Wahrscheinlichkeit, dass ein Partikel mit der elektrischen Mobilität Z_p, das in den Klassierer gelangt, diesen mit dem monodispersen Aerosolfluss q_M verlässt. Eine von Knutson und Whitby [52] ermittelte Transferfunktion zeigt Abbildung 24.

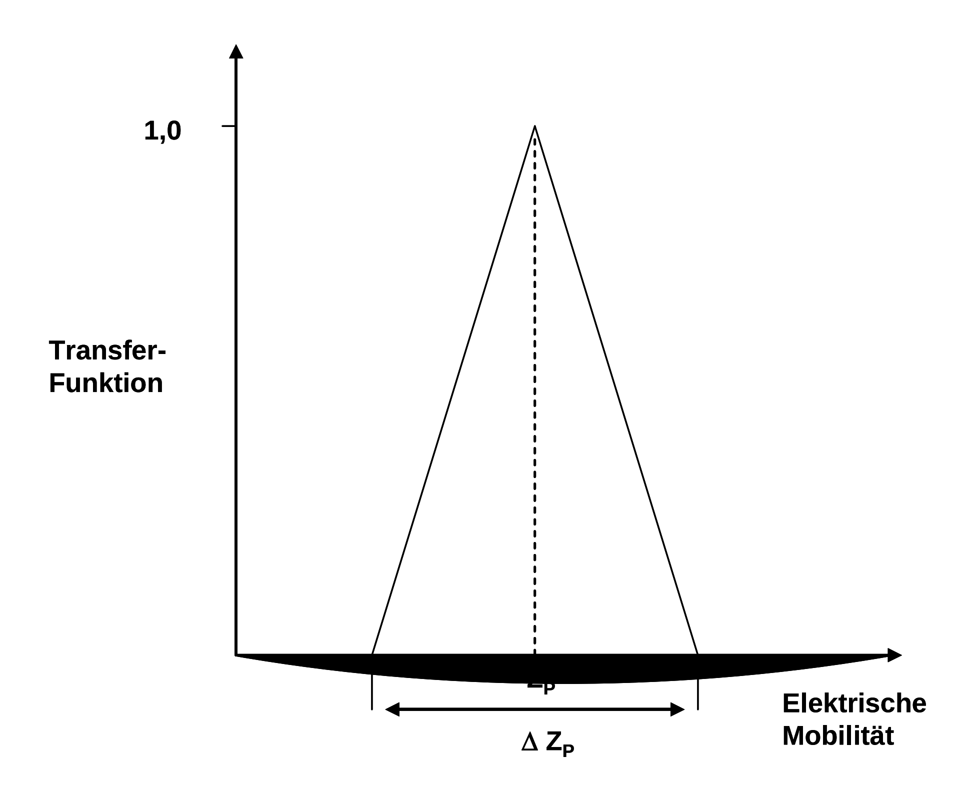


Abbildung 24 Transferfunktion des Elektrostatischen Klassierers [52].

Die Transferfunktion ist abhängig von der Partikelmobilität, der Elektroden-spannung, der Geometrie und den Flussraten des Klassierers. Die Zahl der Partikel, die den Klassierer mit dem monodispersen Aerosolstrom verlassen, entspricht der Hälfte der Partikel im Mobilitätsbereich ΔZ_P.

5.2. Kondensationskernzähler (CPC)

Der Kondensationskernzähler (Condensation Particle Counter, CPC) ist ein Gerät zur Bestimmung der Gesamtpartikelkonzentration. Das Flussdiagramm eines CPC ist in Abbildung 25 dargestellt.

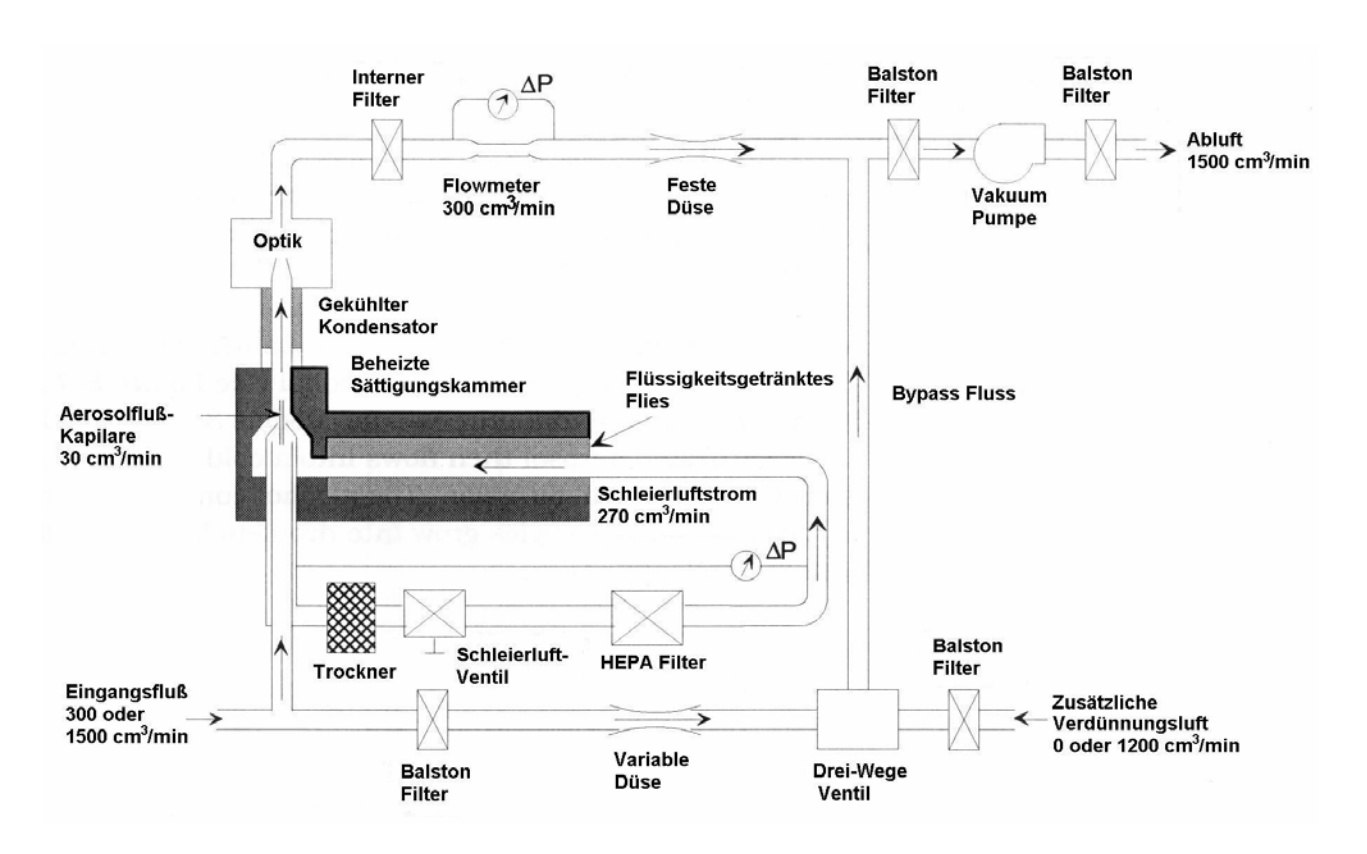


Abbildung 25 Flussschema eines Kondensationskernzählers CPC 3025a (TSI) [55].

Im CPC fließt das Aerosol zuerst durch eine beheizte und mit Alkoholdampf (bei manchen Modellen auch Wasserdampf) gesättigte Kammer. Das mit Alkohol-dampf gesättigte Aerosol fließt dann in eine gekühlte Kondensationskammer. Der Alkoholdampf kondensiert dabei auf den Partikeln, wobei diese stark anwachsen und dadurch optisch gezählt werden können.

Die CPC-Theorie:

Die Kondensation von Alkoholdampf auf den Partikeln, wobei diese als Nukleationskeime dienen, wird als heterogene Kondensation (Nukleation) bezeichnet.

Das Sättigungsdampfverhältnis des kondensierenden Dampfes bestimmt die kleinste durch den CPC detektierbare Partikelgröße. Das Sättigungsdampf-verhältnis ist definiert als der herrschende Partialdruck des Dampfes p, dividiert durch den Sättigungsdampfdruck p_S bei einer gegebenen Temperatur.

Das Verhältnis zwischen dem Sättigungsdampfverhältnis und der minimalen Partikelgröße wird durch die Kelvin-Gleichung wiedergegeben:

$$\frac{p}{p_S} = \exp\left[\frac{4 \cdot \sigma \cdot M}{\rho \cdot R \cdot T \cdot d^*}\right]$$ **Gleichung 7**

mit folgenden Variablen:

σ = Oberflächenspannung [m N /m]

M = Molmasse [kg mol^{-1}]

ρ = Dichte der Flüssigkeit

d^* = Kelvindurchmesser

R = allgemeine Gaskonstante [J mol K^{-1}]

T = absolute Temperatur [K]

Der Kelvindurchmesser ist der Tropfendurchmesser, bei dem der Tropfen beim Sättigungsdampfverhältnis p/p_S nicht wächst oder verdampft. Für jede Tropfengröße gibt es ein bestimmtes Sättigungsdampfverhältnis, bei dem der Tropfen seine Größe behält. Bei zu geringem Sättigungsdampfverhältnis verdampft der Tropfen. Wenn das Verhältnis zu groß ist, wächst er weiter an.

Die kommerziellen CPCs fördern das Partikelwachstum durch thermisches Kühlen. Durch Erhöhung der Temperaturdifferenz erhöht sich das Sättigungsdampfverhältnis und damit der minimale Partikeldurchmesser, der detektiert werden kann.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Modell 3025a (Fa. TSI) liegt das Detektionslimit bei 0,003 µm. Bei diesem Modell wird das Dektektionslimit verbessert, indem ein Sättingsdampfschleierstrom die Aerosolpartikel in das Zentrum der Sättigungskammer führt, wo die Übersättigung am größten ist.

Partikeldetektionseffizienzen für verschiedene Kondensationskernzähler sind in Abbildung 26 dargestellt.

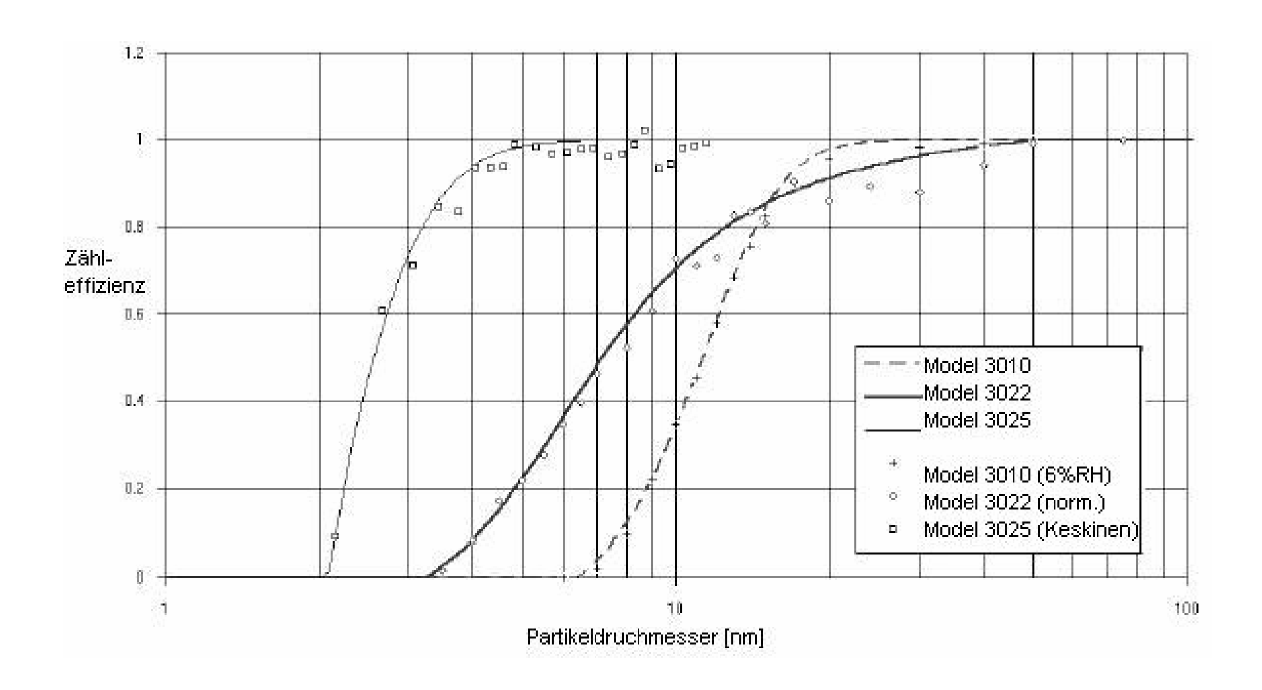


Abbildung 26 Zähleffizienzen für verschiedene Kondensationskernzähler [56, 57].

Nachdem die Partikel auf eine optisch detektierbare Größe angewachsen sind (2 - 3 µm) werden sie mittels Streulichtdetektion einzeln gezählt (Einzelpartikelzählmode). Die maximale Partikelkonzentration, die so gezählt werden kann beträgt 10^4 Partikel/cm^3. In diesem Bereich wird die Streuung jedes einzelnen Partikels detektiert. Aus der Frequenz der Streupulse wird die Zahl der Partikel berechnet. In diesem Modus gibt es einen Fehler aufgrund von Partikelkoinzidenz geben. Während des Laserpulses können 2 oder mehr Partikel hintereinander so im Strahlengang stehen, dass sie sich überlagernund nur 1 Partikel detektiert wird. Der Fehler ist vor allem in hohen Konzentrationsbereichen in der Nähe von 10000 Partikel/cm^3 von Bedeutung. Das in dieser Arbeit verwendete Model besitzt eine Koinzidenzkorrektur in Echtzeit. Diese basiert auf Gleichung 8:

$$N_\alpha = N_i \cdot \exp(N_a \cdot Q_F \cdot \tau_P) \qquad \textbf{Gleichung 8}$$

mit folgenden Parametern:

N_a = aktuelle Konzentration [Partikel/cm^3]

N_i = indizierte Konzentration [Partikel/cm^3]

Q = 16, 67 cm^3/s (CPC-Flussrate)

τ_P = 0,4 µs (Verweilzeit jedes Partikels in Messvolumen)

In Tabelle 5 ist die berechnete Koinzidenz (1-N_a/N_i) für verschiedene Konzentrationen aufgeführt.

Konzentration [Partikel/cm³]	Berechnete Koinzidenz [%]
10	>0,01
100	0,07
1000	0,67
5000	3,5
10000	7,4

Tabelle 5 Koinzidenzen für verschiedene Konzentrationen.

5.3. Photoakustischer Rußsensor (PASS)

Die photoakustische Rußdetektion beruht auf dem Prinzip der Absorption von monochromatischem Licht durch Rußpartikel. Die Rußpartikel geben die aufgenommene Energie in Form von Wärmestrahlung ab.

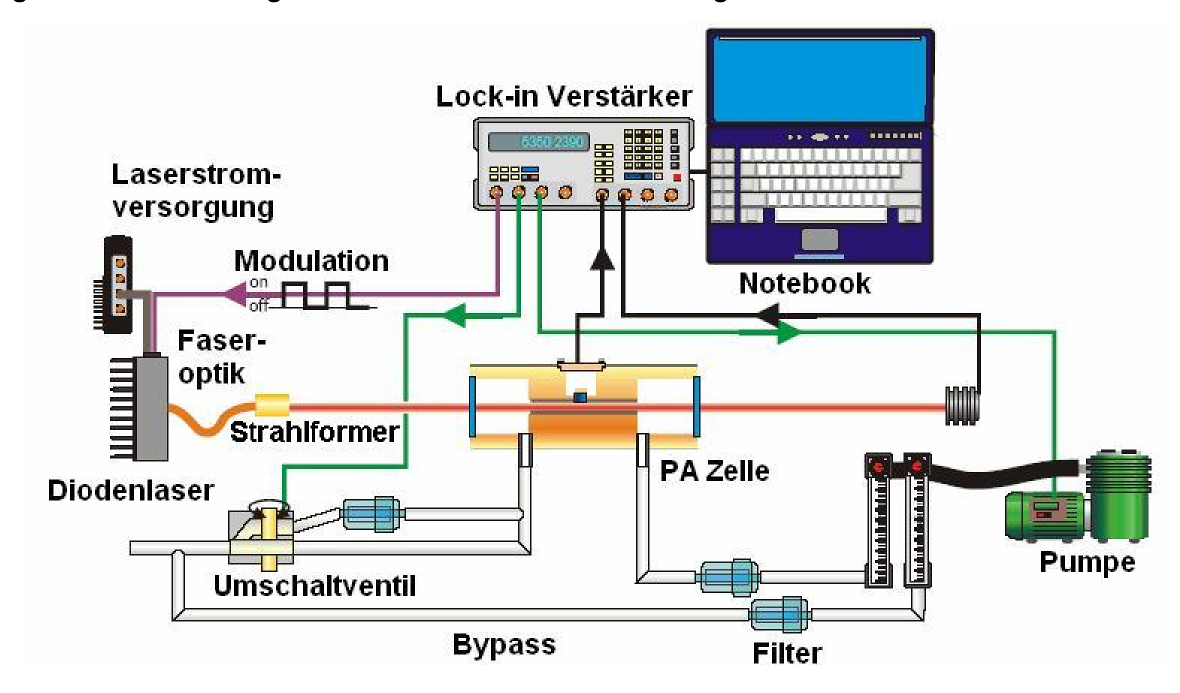


Abbildung 27 Aufbau des Photoakustischern Rußensors [58, 59].

Wird die Strahlungsquelle dabei mit einer konstanten Frequenz moduliert, so bildet sich eine stehende Schallwelle (Druckwelle) aus [60- 63]. Durch einen akustischen Resonator lässt sich die Schallwelle durch ein Mikrophon detektieren und die induzierte Spannung in Millivolt ist direkt proportional zur Massenkonzentration des Rußes (elementarer Kohlenstoff). Die Selektivität basiert auf der Wahl einer Anregungswellenlänge (810 nm) bei der nur schwarzer Kohlenstoff

Photonen absorbiert. Der Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Gerätes (Prototyp, TU München) ist in Abbildung 27 dargestellt. Die Nachweisgrenze dieses Gerätes liegt bei 1 µg/m^3 BC bei einer Zeitauflösung < 1 s. Ein entsprechend modifiziertes Gerät wurde von der Fa. AVL unter dem Namen MSS (Micro Soot Sensor, AVL 483) kommerzialisiert.

Das zu messende Abgas wird über einen Schlauch von der geräteinternen Pumpe mit einem Volumenstrom von 1 l/min angesaugt. Zur Beschleunigung des Gasflusses vom Ort der Probennahme zur PA-Zelle wird ein Parallelstrom von 1 l/min unmittelbar vor der Zelle angesaugt. Eine umfangreiche Beschreibung der Photoakustik bei der Emissionsmessung im Automobilbereich findet sich in [24]. Die Kalibrierung des in dieser Arbeit verwendeten Gerätes erfolgte gegen ein Rauchmessgerät (AVL 415S). Dabei wurden bei Stationärpunkten die FSN (Filter Smoke Number) -Werte bestimmt und in eine Rußkonzentration umgerechnet (vgl. 5.4). Die gemessenen PASS-Spannungswerte wurden entsprechend der Vorverdünnung, eingestellten Verstärkerempfindlichkeit sowie Offset umgerechnet (korrigiertes Signal). Die dabei ermittelte Korrelation zeigt Abbildung 28. Die für die Arbeit durchgeführten PASS-Messungen einer Rußkonzentration wurden soweit möglich mit dieser Korrelation ermittelt.

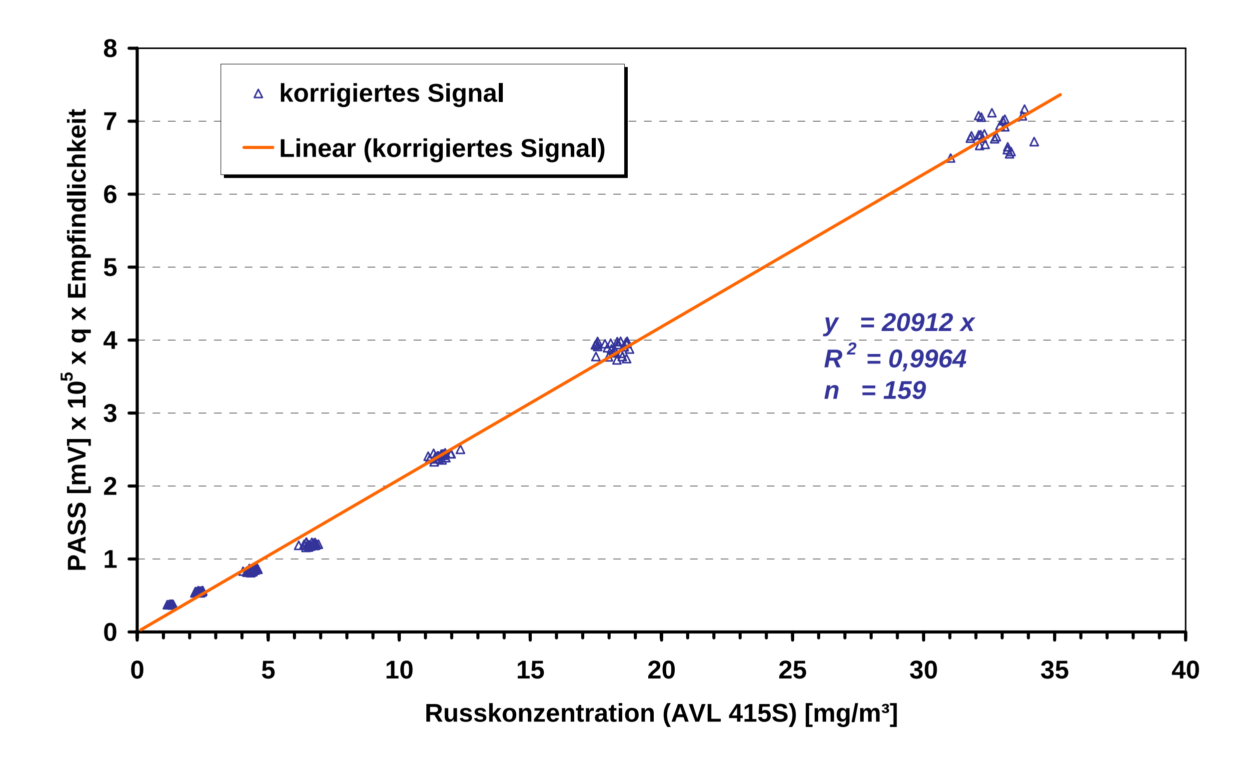


Abbildung 28 Korrelation von PASS-Spannungssignal zu den berechneten Ruß-konzentrationswerten (AVL 415S).

In Abbildung 29 ist ein Vergleich von EC-Coulometriewerten mit den umgerechneten Rauchwerten dargestellt.

Es wurden Filterproben, die bei konstantem Motorbetrieb mit Dieselabgaspartikeln beladen wurden, mittels Coulometrie auf Ihren Anteil an elementaren Kohlenstoff untersucht. Zusätzlich wurde bei jedem Motorbetriebspunkt der FSN-Wert bestimmt und aus diesem mittels der Korrelation aus Kapitel 5.4 eine Rußkonzentration berechnet. Im Bereich bis 25 mg/m^3 zeigt sich eine gute Korrelation zwischen den Coulometrie und FSN-Werten. Es wurden auch Messungen bei Rußkonzentrationen über 25 mg/m^3 durchgeführt. Wegen eines möglichen Anwenderfehlers bei der coulometrischen Kohlenstoffbestimmung sind diese jedoch nicht eindeutig auswertbar.

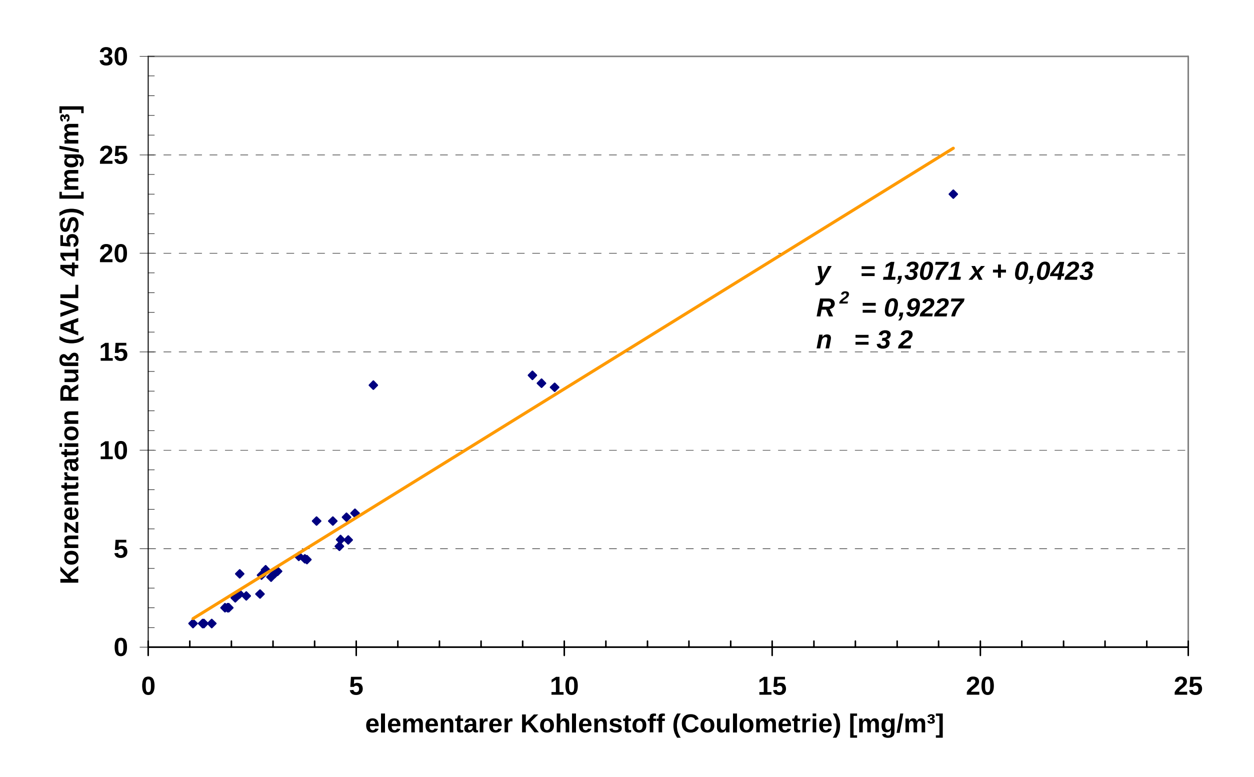


Abbildung 29 Korrelation der EC-Coulometriewerte mit den berechneten Rauchwerten (AVL 415S).

5.4. Rauchmessgerät

Die Messung der Ruß- oder Rauchzahl erfolgt mit einem Schwarzrauchmessgerät. Mit diesem Gerät kann der Rußgehalt im Dieselabgas auf photoelektrischem Weg mit Hilfe der Filterpapiermethode bestimmt werden. Dabei wird die Eigenschaft des Rußes als „grauer“ bzw. „schwarzer“ Absorber genutzt. Organisch lösliche Anteile, Aschen und Sulfate können aufgrund Ihrer optischen Eigenschaften nicht bzw. nur teilweise erfasst werden. Mittels einer Entnahmesonde wird aus dem unverdünnten Abgas ein definierter Volumenstrom entnommen und durch ein spezielles Filterpapier gesaugt. Die Dieselabgaspartikel lagern sich ab und verfärben das Filterpapier je nach Rußgehalt grau bis schwarz. Der Schwärzungsgrad wird mit einem Reflexionsphotometer erfasst und einer Schwärzungszahl (SZ) zugeordnet. Eine 100 %ige Reflexion entspricht einer Schwärzungszahl 0, eine 0 %ige Reflexion der Schwärzungszahl 10. Die Einheit der Schwärzungszahl ist Bosch.

Über eine empirische Korrelation (z. B. nach Mira [64]) kann die Schwärzungszahl in eine Partikelemission umgerechnet werden. Die Mira-Korrelation stellt den

Zusammenhang zwischen der Partikelemission und der Boschzahl über eine Polynomfunktion her.

SZ<1 $Partikel\left[mg/m^3\right] = \left(1{,}0667 + 16{,}554 \cdot SZ + 12{,}3543 \cdot SZ^2 + 1{,}74825 \cdot SZ^3\right)$

Gleichung 9

SZ>1 $Partikel\left[mg/m^3\right] = \left(-3{,}09016 + 31{,}3069 \cdot SZ - 0{,}485177 \cdot SZ^2 + 2{,}5841 \cdot SZ^3\right)$

Bei hohem SOF-Anteil oder im Bereich sehr kleiner Schwärzungszahlen kann die über die Mira-Korrelation ermittelte Partikelemission deutlich von der realen Gesamtpartikelemission abweichen. Von der Fa. AVL sind verbesserte Rauchmessgeräte für Niedrigemissionen verfügbar (AVL 415S), die anstelle der Schwärzungszahl eine so genannte Filter Smoke Number (FSN) bestimmen. In dieser Arbeit wurden zur Umrechnung der Schwärzungszahl (SZ) und Filter Smoke Number (FSN) in Rußkonzentrationen folgende Formeln verwendet [65, 66].

*Rußkonzentration (FSN) [mg/m³] = 12,2 * FSN[-] * exp(0,38 * FSN[-])*

Gleichung 10

*Rußkonzentration (SZ) [mg/m³] = 0,017407 * SZ[Bosch] * exp(0,271 * SZ[Bosch])*

6. Konzepte zur Emissionsminderung für schwere Nutzfahrzeuge

Die zunehmende Verschärfung der europäischen Emissionsgrenzwerte soll zu einer Verringerung bzw. Begrenzung der schädlichen Auswirkungen des Gütertransportverkehrs auf die Umwelt führen. Die Unterschreitung der EuroIII-Grenzwerte konnte noch über die Optimierung bzw. Einflussnahme auf den Verbrennungsvorgang erzielt werden. Die noch niedrigeren EuroIV- bzw. EuroV-Grenzwerte scheinen durch rein motorische Maßnahmen nicht mehr erreichbar zu sein.

Insbesondere der Zielkonflikt zwischen verringerten Stickoxidemissionen und Partikelemissionen erschwert die Motorenentwicklung.

- Hohe Verbrennungstemperaturen bewirken geringe Partikelemissionen und niedrigen Kraftstoffverbrauch. Gleichzeitig wird jedoch die Bildung von Stickoxiden begünstigt. In Abbildung 30 ist der beschriebene Zusammenhang dargestellt. Die erreichbare Emissionsreduzierung (Punkt S) verschiebt sich auf der dargestellten Grenzlinie nach rechts unten (weniger Partikel, mehr Stickoxide)
- Eine Verringerung der Verbrennungstemperaturen kehrt den Effekt um: Die erreichbare Emissionsreduzierung verschiebt sich auf der Grenzlinie nach links oben.

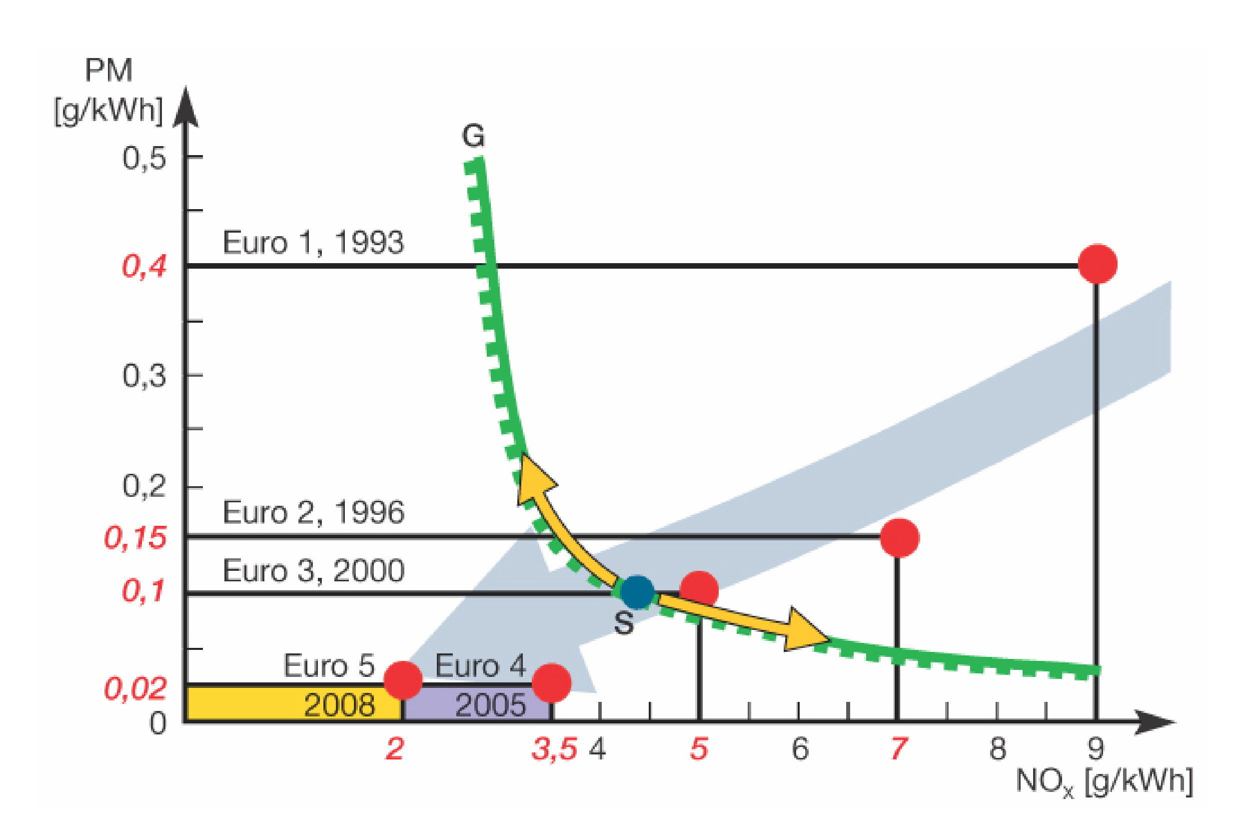


Abbildung 30 Möglichkeiten der Emissionsreduzierung von NO_x und PM gemäß den Europäischen Emissiongrenzwerten (im ESC): Legende G: Grenze der Schadstoffreduzierung durch innermotorische Maßnahmen, S: Erreichter Punkt der Reduzierung der limitierten Emissionen durch innermotorische Maßnahmen [6].

Dieser Umstand begrenzt die innermotorischen Maßnahmen auf dem Weg zu Stickoxid- und Partikelgrenzwerten für EuroIV und V. Damit werden zusätzliche Maßnahmen notwendig.

6.1. Innermotorische Maßnahmen

Günstige Wirkungsgrade von Verbrennungsmotoren bedürfen im Allgemeinen hoher Prozesstemperaturen. Diese angestrebten hohen Temperaturen bergen aber den Nachteil der verstärkten Stickoxidbildung. Hieraus ergibt sich die Überlegung, durch innermotorische Maßnahmen die Rohemissionswerte von Dieselmotoren durch Optimierung des Brennverfahrens in Verbindung mit einem möglichst geringen Kraftstoffverbrauch zu reduzieren.

6.1.1. Variation des Einspritzbeginns

Der Einspritzbeginn des Kraftstoffes ist gekennzeichnet durch den Kurbelwinkel im Bereich des oberen Totpunktes (OT, vgl. Abbildung 1), bei dem die Einspritzdüse öffnet und Kraftstoff in den Brennraum einspritzt. Die momentane Lage des Kolbens beeinflusst dabei die Bewegung der Luft im Brennraum, deren Dichte und Temperatur, so dass die Qualität der Gemischaufbereitung zu einem großen Teil auch vom Einspritzbeginn abhängt.

Eine Spätverstellung des Einspritzbeginns relativ zum Auslegungspunkt birgt somit grundsätzlich die Gefahr einer unvollständigen Verbrennung, da durch den fallenden Verbrennungsdruck bei abfallendem Kompressionsdruck im Bereich nach OT auch das Temperaturniveau im Brennraum niedriger liegt.

Eine Frühverstellung des Einspritzbeginns dagegen bewirkt einen steigenden Verbrennungsdruck mit höherem Temperaturniveau und macht sich auch durch einen lauteren Motorlauf bemerkbar. Ein kürzerer Zündverzug ist dabei innerhalb eines begrenzten Rahmens für eine verbesserte Verbrennung und eine Optimierung des Kraftstoffverbrauches verantwortlich.

6.1.2. Erhöhung des Einspritzdruckes / COMMON RAIL

Eine weitere Möglichkeit der Emissionsminimierung, vor allem auf der Partikelseite, ist die Erhöhung des Einspritzdruckes. Dies kann z.B. durch ein Common Rail-System erreicht werden.

Das Common Rail-System (Abbildung 31) zeichnet sich dadurch aus, dass der hohe Einspritzdruck unabhängig vor der Motordrehzahl und der Einspritzmenge erzeugt wird.

Durch die Entkopplung von Druckerzeugung und Einspritzung erhält man für die Verbrennungsoptimierung einen zusätzlichen Freiheitsgrad. Der Einspritzdruck kann durch eine Hochdruckpumpe, unabhängig vom Betriebszustand des Motors, frei gewählt werden. Der von der Hochdruckpumpe aufgebrachte Systemdruck wird in einer Verteilerleiste, dem so genannten „Common Rail“ (CR), aufrechterhalten und über einen Hochdruckanschluß dem CR-Einzelinjektor zugeführt.

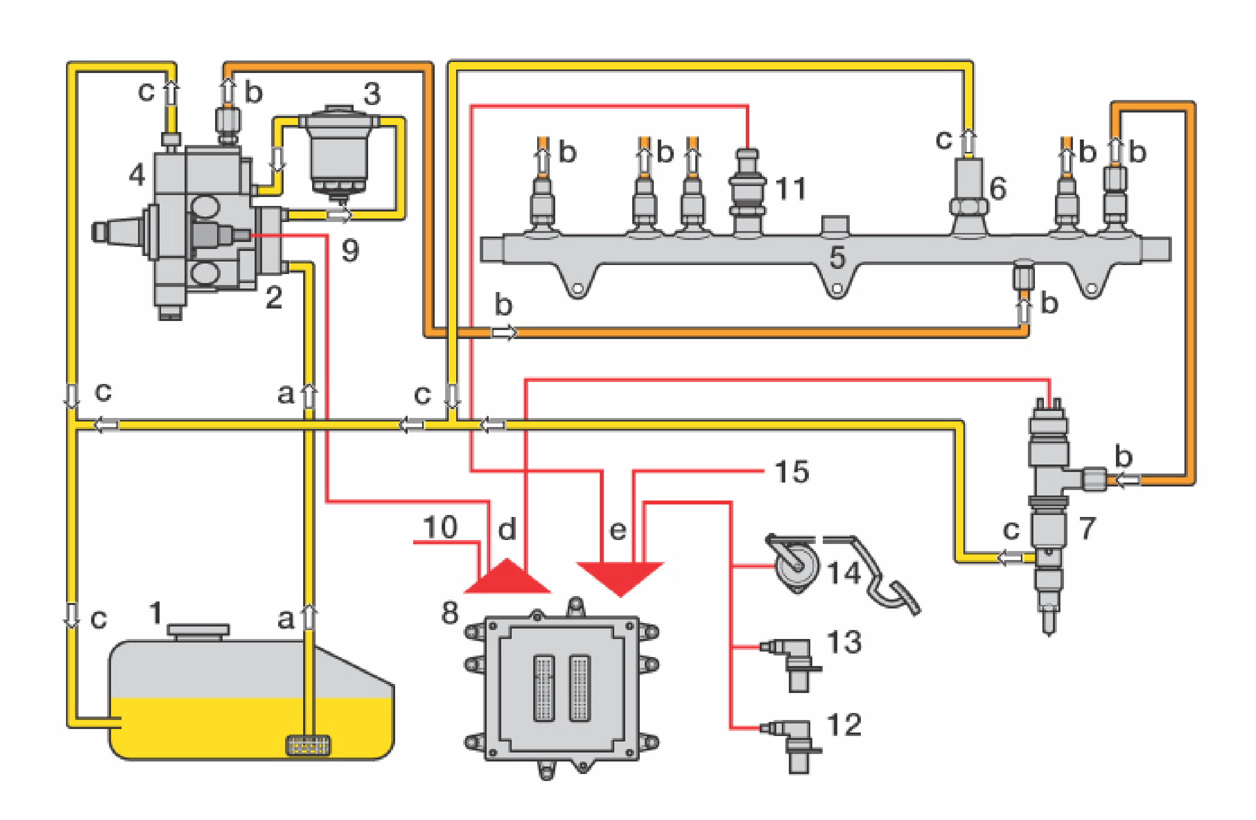


Abbildung 31 Schema der Common-Rail-Einspritzung: Legende: 1. Kraftstoffbehälter, 2. Zahnradpumpe, 3. Kraftstofffilter, 4. Zentrale Hochdruckpumpe, 5. Gemeinsame Verteilerleiste, 6. Druckbegrenzungsventil, 7. Injektor, 8. EDC-Steuergerät, 9. Zumesseinheit, 10. Steller, 11. Raildrucksensor, 12. Drehzahlgeber (Kurbelwelle), 13. Drehzahlgeber (Nockenwelle), 14. Fahrpedalgeber, 15. Sensoren, a Kraftstoff-Saugleitung, b. Kraftstoffhochdruckleitung, c. Kraftstoffüberströmleitung, d. elektrische Steuerkabel, e. elektrische Sensorenkabel [6].

Der Injektor hat neben der Funktion der Kraftstoffzerstäubung auch die Funktion der Öffnung der Düsennadel mittels Magnetventil.

Durch einen Impuls des Steuergerätes an das Magnetventil im Injektor wird der Kraftstoff in den Brennraum eingespritzt. Die eingespritzte Kraftstoffmenge wird durch die Öffnungsdauer, die Durchflusseigenschaften der Düse und den Systemdruck bestimmt. Die bei der Einspritzung nicht benötigte Kraftstoffmenge (Steuer- und Leckmenge des Injektors) wird über Leitungen in den Kraftstofftank zurückgeführt.

Dadurch, dass bei dem Common Rail-System der gewünschte Einspritzdruck von bis zu 2000 bar immer zur Verfügung steht, kann mit dem System, unabhängig von der mechanischen Steuerung über die Nockenwelle, der Einspritzbeginn frei

gewählt werden. Darüber hinaus besteht, durch das sehr schnell schaltende Magnetventil, die Möglichkeit der Mehrfacheinspritzung. Dies eröffnet eine fast beliebige Einspritzgestaltung mit Variation von Vor-, Haupt- und Nacheinspritzung. Die Einspritzgestaltung wirkt sich in erster Linie auf die Geräusch- und Abgas-emission aus. Gerade in Bezug auf die Reduzierung der NO_x - und Rußwerte ermöglicht das CR-System bereits bei niedrigen Drehzahlen eine Anhebung des Drehmomentes ohne eine Zunahme der Rauchwerte. Die Voreinspritzung dient vor allem der Geräuschreduzierung und die Nacheinspritzung der Reduzierung der Rauchemission.

6.1.3. Abgasrückführung

Die Abgasrückführung dient der Reduzierung der Stickoxidemissionen. Mit der Abgasrückführung wird der angesaugten Luftmenge ein Teil der Abgase beigemischt, um die lokale Verbrennungstemperatur zu senken, wobei ein Anstieg der Ladungstemperatur durch Kühlung der rückgeführten Abgasmenge zu vermeiden ist. Durch diese Maßnahme wird die spezifische Wärmekapazität der Ladung (Ansaugluft + Abgas) erhöht und der Sauerstoffgehalt verringert. Damit verringern sich lokale Spitzentemperaturen die zu einer erhöhten Stickoxidbildung beitragen. Nachteilig ist eine erhöhte Rußbildung durch lokalen Sauerstoffmangel. Der absolute Sauerstoffgehalt kann mit λ = konst. beibehalten werden, der relative Anteil sinkt jedoch.

In Abbildung 32 ist der Aufbau einer AGR dargestellt. Von zwei Entnahmestellen im Auslasskrümmer wird Abgas in getrennten Rohren durch einen Wärmetauscher geführt, der an den Kühlkreislauf angeschlossen ist.

Das abgekühlte Abgas wird über Druckspitzenventile, die den pulsierenden Druck des Abgasstromes ausnutzen, der gekühlten Ladeluft im Ansaugkrümmer beigemischt.

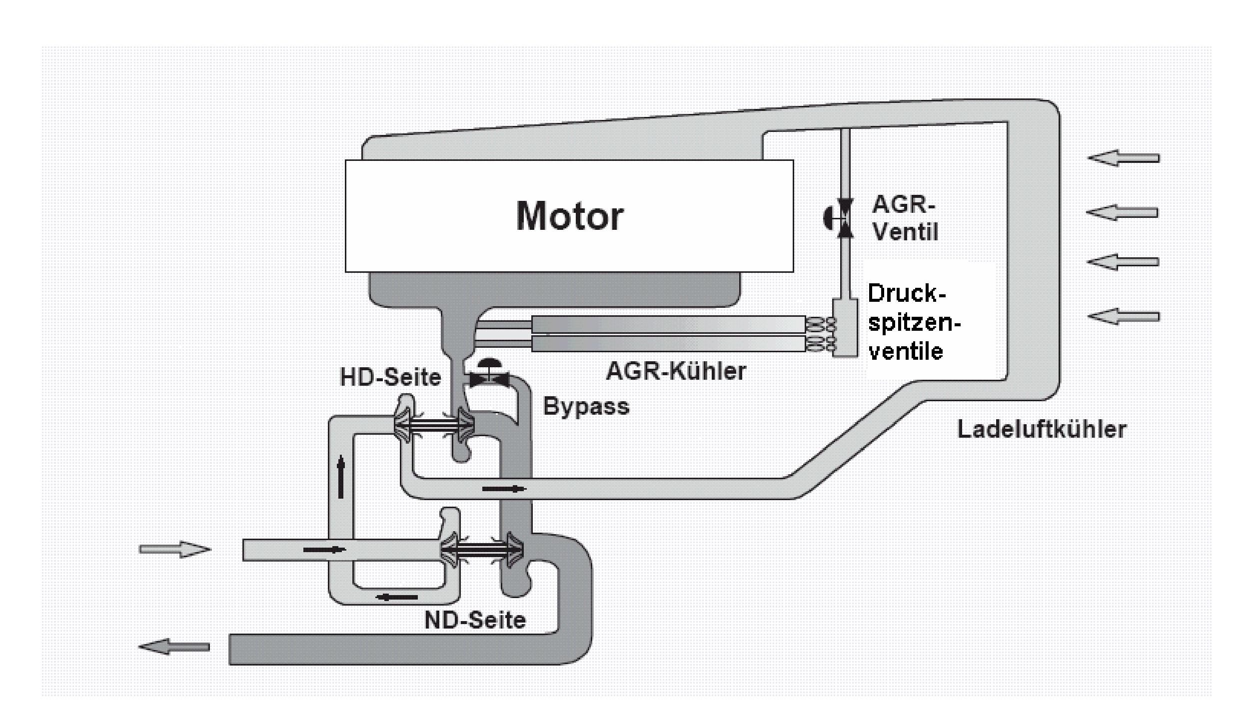


Abbildung 32 Externe gesteuerte und gekühlte Abgasrückführung mit zweistufiger Aufladung der Ladeluft [67].

6.2. Abgasnachbehandlung

Im Folgenden werden verschiedene Konzepte zur Abgasnachbehandlung bei Nutzfahrzeugen vorgestellt.

6.2.1. Dieselpartikelfilter

Es gibt viele Möglichkeiten, Partikel aus der Gasphase zu entfernen. Für den Fall einer Anwendung als klassischer Dieselpartikelfilter sind einige technische Randbedingungen zu erfüllen.

- Abgastemperaturbeständigkeit bis 750°C und Spitzentemperaturen bis zu 1400°C (bei der Regeneration)
- Massenbezogene Filtereffizienz von 90 % sowie 99 % für die partikel-anzahlbezogene Abscheideffizienz
- Möglichst geringer Abgasgegendruck, um den Kraftstoffverbrauch nicht zu erhöhen
- Hohe Filterkapazität zur Speicherung von Dieselruß und Ölasche
- Ausreichende thermische Speicherfähigkeit
- Robustheit

- Möglichst geringe Größe (1-2 x Hubraum)
- Möglichst geringer Wartungsaufwand
- Kein Eingriff durch den Fahrer notwendig („Automatischer Betrieb“)

Um eine ausreichende Wirtschaftlichkeit zu gewährleisten, sollte ein Filtersystem möglichst preiswert sein.

6.2.2. Filtration

Oberflächenfiltration

Der gebräuchlichste Weg, Dieselpartikel aus dem Abgas zu entfernen, erfolgt durch die Oberflächenfiltration (cake filtration, sieving). In diesem Prozess werden die Partikel beim Durchströmen durch einen porösen Träger abgeschieden und bauen eine Filterschicht (den Filterkuchen) auf. Dieser Filterkuchen ist selbst ein effektiver Filter zum Abscheiden der Partikel, aus denen er besteht. Während dieses Prozesses nimmt die Dicke dieser Schicht kontinuierlich zu. Dies führt zu Beeinträchtigungen des Gasflusses, was zu einem Anstieg des Gegendruckes zur Folge hat. In Abbildung 33 ist der Aufbau eines Filterkuchens illustriert.

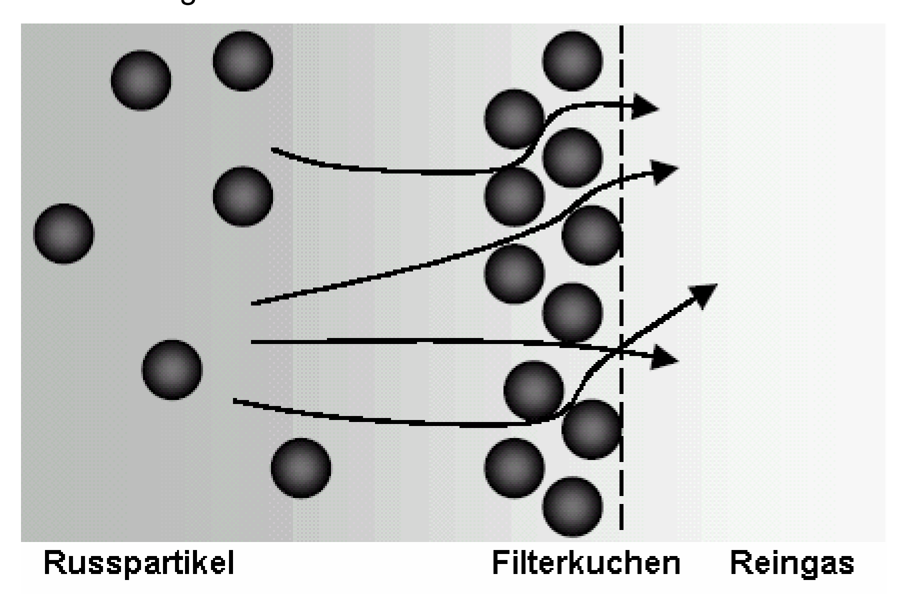


Abbildung 33 Aufbau eines Filterkuchens bei einem Oberflächenfilter. Die Pfeile repräsentieren die Abgasflussrichtung [68].

In kommerziellen Anwendungen werden Oberflächenfilter vom Typ eines W*all-Flow Monolith* Filters eingesetzt [69]. Diese bestehen aus extrudierten porösen

Keramikwabenstrukturen mit wechselseitig verschlossenen Kanälen (Abbildung 34).

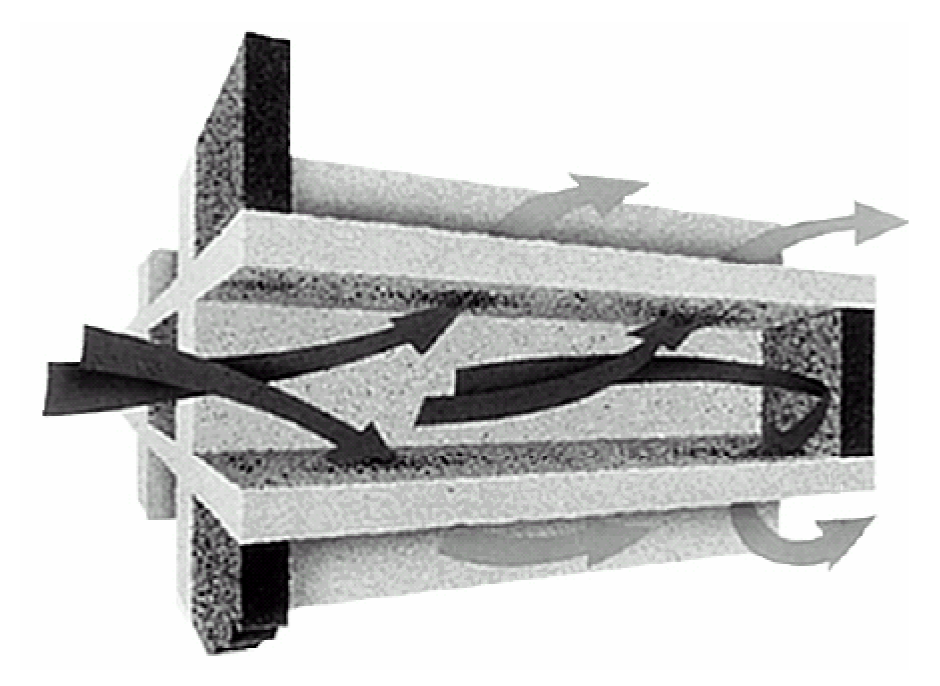


Abbildung 34 Darstellung des Abgasflusses in einem Wall-Flow Monolith [70].

Ein Vorteil dieser Struktur ist das große Verhältnis von Filteroberfläche zu Volumen. Nach [70] arbeitet der W*all Flow Monolith* Filter erst als „cake filter“, nachdem sich eine entsprechende Rußschicht aufgebaut hat. Wenn eine „steady state“ Partikelbeladung erreicht ist, wird die „cake filtration“ zum dominierenden Filtrationsprozess. Dies führt dann zu Filtereffizienzen von größer 90 % für die Partikelmasse, größer 97 % für elementaren Kohlenstoff (EC) und größer 99 % bezogen auf die Partikelanzahl für 20 – 500 nm - Partikel. Die Filter sind in unterschiedlichen Zellgeometrien zur individuellen Anpassung an den Abgasvolumenstrom erhältlich. Die Monolithe bestehen meist aus Cordierit (MgO, Al_2O_3, SiO_2) oder Siliziumcarbid (SiC) und werden durch Extrusion hergestellt.

Tiefenfiltration

Es ist möglich, Filter mit relativ offenen Strukturen im Vergleich zu Oberflächenfiltern herzustellen. In solchen Filtern werden die abgeschiedenen Partikel in der gesamten Filterstruktur und nicht nur an der Oberfläche abgeschieden. Diese Technologie wird als Tiefenfiltration („Deep Bed Filtration“) bezeichnet.

Partikel können über 3 verschiedene Mechanismen abgeschieden werden (Abbildung 35) [45, 46].

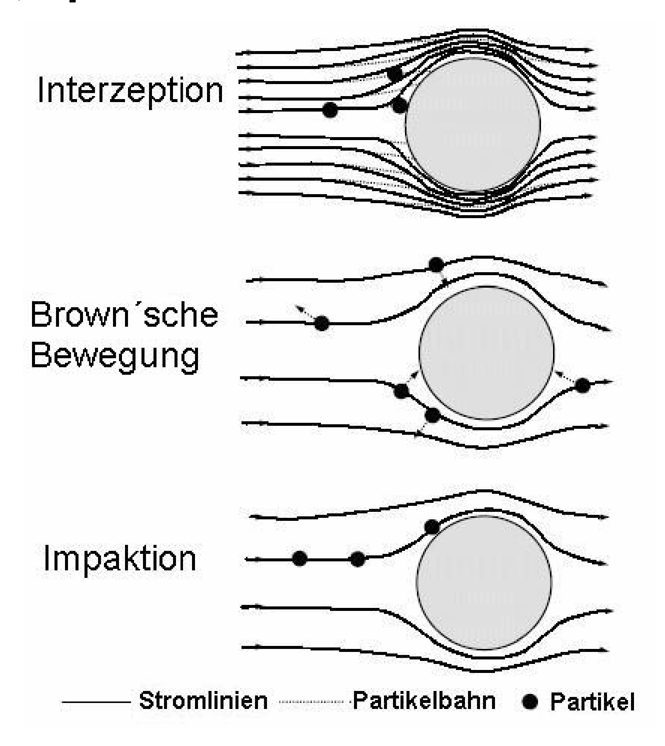


Abbildung 35 Mechanismen der Partikelabscheidung.

Interne Interzeption (Sperreffekt): Wenn sich Partikel, die durch einen Gasstrom getragen werden, einer Faser nähern, folgen diese meist dem Gastrom, können aber auch aufgrund Ihrer Massenträgkeit auf Hindernisse treffen.

Brown'sche Diffusionsbewegung: Kleinere Partikel (besonders kleiner 300 nm) besitzen eine beträchtliche Brown'sche Bewegung und folgen nicht einheitlich einem Gastrom. Diese Partikel diffundieren vom Gastrom zur Oberfläche und können an einer Faser gesammelt werden.

Impaktion: Wenn ein gasgetragener Partikel im Abstand seines Partikelradius auf einen Faserquerschnitt trifft, kann dieser ohne Einfluss der Brown'schen Diffusion bzw. der Massenträgheit abgeschieden werden.

Keramische Schäume und Keramikgarnfilter werden oft als Dieselpartikel-Tiefenfilter bezeichnet. Keramische Schäume sind positive Abbildungen von Schwämmen, die nach dem Prinzip der Tiefenfiltration arbeiten [71, 72 und 73]. Keramische Schäume fungieren nicht unbedingt als Absolutfilter (100 % Abscheidung), da ihre Abscheidegrade von der Abgasgeschwindigkeit, der Filterlänge, Porengröße und der Oberflächenrauhigkeit des Filters abhängen [74- 77].

Keramische Faserfilter bestehen aus einer Anzahl von gelochten Trägerrohren, um die keramische Fasern (SiO_2 oder $SiO_2 \cdot Al_2O_3$) in einem definiertem Muster gewebt wurden (Abbildung 36).

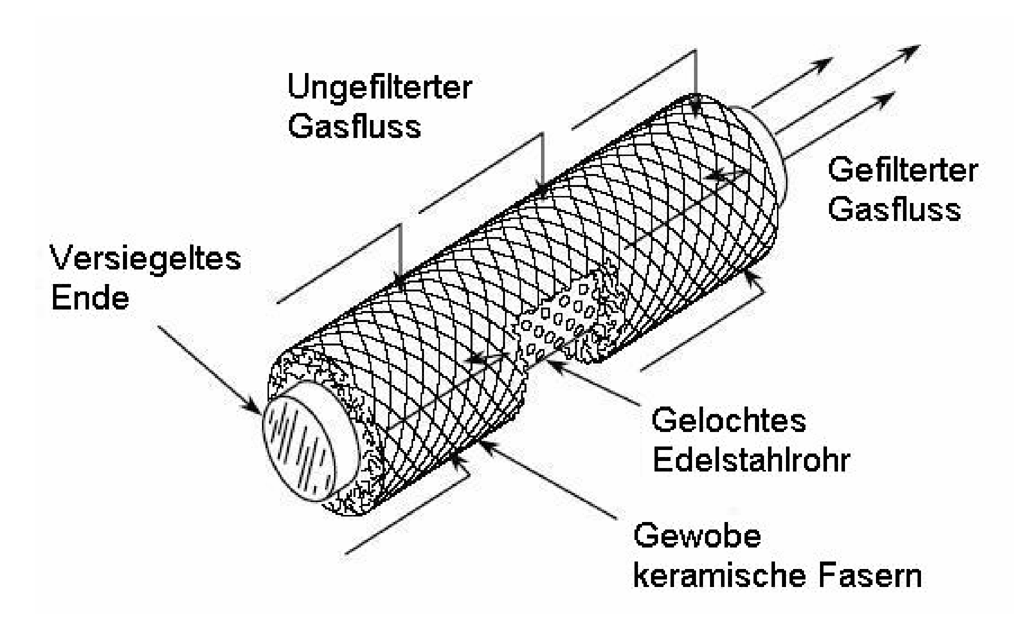


Abbildung 36 Aufbau und Gasfluss in einem keramischen Faserfilter (3M).

Die Trägerrohre werden in einem Schalldämpfer verbaut und das Abgas wird von außen nach innen durch die Fasern geführt. Aufgrund ihrer Bauweise werden die Filter auch als Kerzenfilter bezeichnet. Der Vorteil dieser Faserfilter ist ihre gute Filtrationseffizienz bei geringem Gegendruck. Die Abscheideffizienz von 75-99 % wird durch die Filtrationsmechanismen erreicht. Anfänglich ist die Abscheidung gering, steigt dann aber während der Partikelbeladung rasch an [78].
Sintermetallfilter arbeiten nach dem Prinzip der Tiefen- und teilweise Oberflächenfiltration. Aufgebaut sind diese Filter ähnlich wie Keramikmonolithen. Die Kanäle werden wechselseitig durch einen Schweißvorgang verschlossen. Eine Sintermetallplatte (wenige Zehntel Millimeter) mit definierter Porenstruktur bildet das Basiselement. Ein Nachteil dieser Filter ist zur Zeit noch ihr hohes Eigengewicht und geringes Oberflächen-/Volumenverhältnis.

Temperaturbeständigkeit verschiedener Filtergeometrien

Während des Betriebes werden die abgeschiedenen Partikel röhrenförmig in den Einlasskanälen des Keramikmonolithen abgeschieden. Die einzelnen Kanäle mit dem abgeschiedenen Ruß sind durch die Kanalwände sowie die Luft der

umgebenden Kanäle isoliert. Während der Regeneration verbrennt der Ruß in den einzelnen Kanälen isoliert ab, was zu hohen Temperaturen und damit verbunden zu thermischem Stress führen kann.
Schäume und andere nach dem Prinzip der Tiefenfiltration arbeitende Systeme haben dreidimensional verbundene Strukturen, was sowohl zu einer gleichmäßigeren Partikelabscheidung als auch zu einem besseren Wärmetransport führt.

6.2.3. Das PM-KAT-System

Das Ziel bei der Entwicklung des PM-KAT-Systems war die Abscheidung von Partikeln in einer offenen Struktur [67, 79 und 80]. Die eingelagerten Partikel dürfen dabei nicht bei einer plötzlichen Erhöhung der aerodynamischen Kräfte losgerissen werden. Dieser Partikelabscheider arbeitet nach dem Prinzip der kontinuierlichen Reaktion von abgeschiedenen Kohlenstoffpartikeln mit NO_2 analog dem CRT-System [81]. Ein Verblocken der Kanäle sollte selbst bei nicht ausreichenden NO_2-Konzentrationen nicht auftreten, sodass der Druckverlust unabhängig vom Beladungsgrad weitgehend konstant bleibt. Dieses System ist in der Lage, den Abgasstrom so zu teilen, dass ein Teilstrom in benachbarte Kanäle geleitet wird. Der Aufbau der Zellen ist ähnlich den der üblichen Metallträger, wie in Abbildung 37 gezeigt.

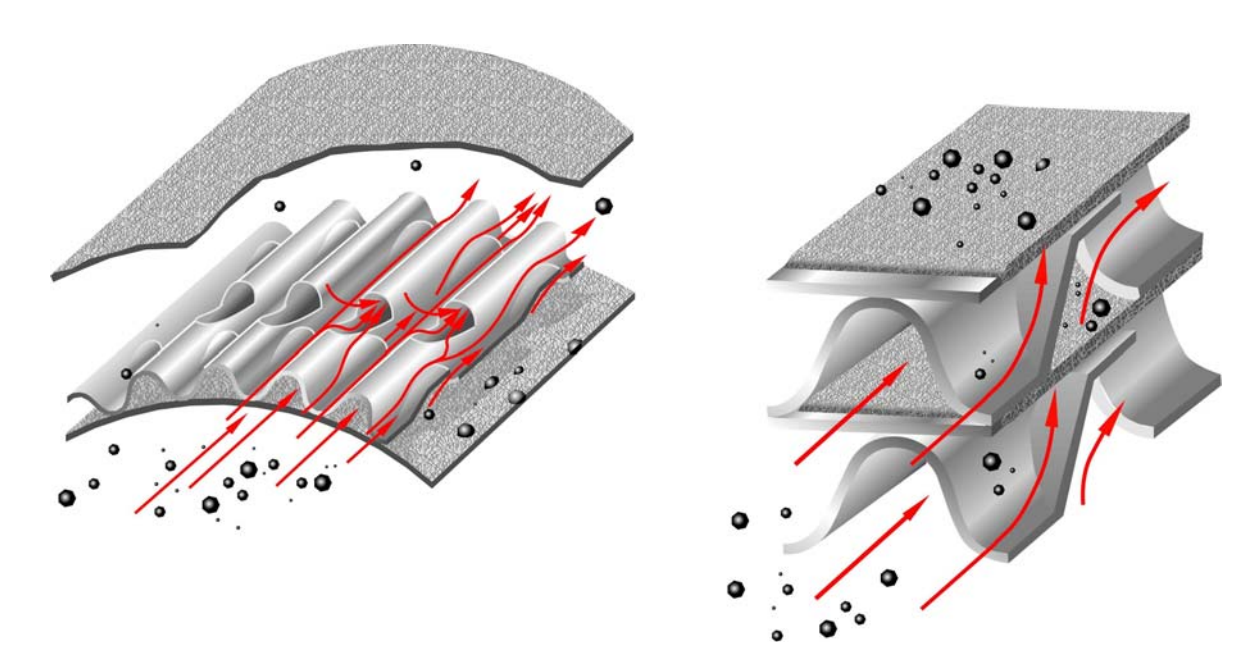


Abbildung 37 PM-KAT-System (Fa. EMITEC): geprägte Welllage und poröse Glattlage mit abgeschiedenen Partikeln [67].

Durch schaufelartige Einschnitte in den gewellten Folien ist es möglich, einen Abgasstrom in die Nachbarkanäle zu leiten. Ist die Glattlage als Lochfolie ausgebildet, so ist es möglich, dass der Teilstrom auch noch die Lagenebene wechselt und somit je nach Orientierung der Schaufeln in die darüber oder darunter liegenden Kanäle geleitet wird.

Ist die Glattlage statt als Lochfolie als eine dünne poröse Schicht aus Drahtgestrick oder Fasermaterial ausgebildet, so ist sie in der Lage, Partikel abzuscheiden. In dem Maße, in dem sich diese poröse Schicht mit Partikeln füllt, erhöht sich der Strömungswiderstand, sodass schließlich ein Punkt erreicht wird, bei dem der vorher abgeleitete Abgasteilstrom an der Schaufel vorbei nun noch weiter durch den ursprünglichen Kanal strömt (Nebenstromfilter).

Damit weitere Partikel abgeschieden werden können, müssen die abgeschiedenen Partikel abgebaut werden. Dies geschieht durch die Oxidation des Kohlenstoffs durch NO_2. Dazu ist dem Abscheider ein Oxidationskatalysator vorgeschaltet, in dem NO_2 gebildet wird.

Neben dem oben beschriebenen, von der Fa. *EMITEC* (Lohmar) entwickelten System, gibt es ein ähnliches System der Fa. *Oberland Mangold* (Eschenlohe). Bei diesem ist die Glattlage als nichtdurchlässige Folie ausgelegt. Zur Erhöhung

der initialen Oberflächenrauhigkeit und damit der Rußdeposition kann die Welllage z.B. mit Mikrokugeln beschichtet werden (vgl. Abbildung 81, Kapitel 8.4.2.2).

Die massen- und anzahlbezogenen Abscheideefizienzen sind beim PM-KAT bauartbedingt niedriger (ca. 60-90 %) als bei klassischen Partikelfiltersystemen. Der große Vorteil des PM-KATs ist aber seine Verblockungssicherheit, die einen gefahrlosen Motorbetrieb ermöglicht.

6.2.4. SCR-System

Zur Reduzierung der NO_x-Emissionen von Dieselmotoren durch Abgasnachbehandlung eignen sich katalytische Prozesse mit bevorzugter selektiver Reduktion des NO_x in Gegenwart vom überschüssigen Sauerstoff.

Bisher ist es nur mit Ammoniak als Reduktionsmittel an einem Reduktionskatalysator (TiO_2 getragenes WO_3/ V_2O_5) gelungen, eine selektive katalytische Reduktion des NO zu N_2 unter realistischen Bedingungen zu realisieren (SCR, „Selective Catalytic Reduction“).

$$2NH_3 + 2\,NO + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O \text{ (Standard SCR)}$$

Besonders im instationären Betrieb kann hinter dem SCR-Katalysator (R-Kat) ein NH_3-Schlupf auftreten, der durch einen Platin-Oxidationskatalysator (O-Kat) nach

$$2NH_3 + 1\tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow N_2 + 3H_2O$$

beseitigt werden kann. Als störende Nebenprodukte sind bei höheren NH_3-Konzentrationen N_2O und NO nachweisbar [82, 83, 84].

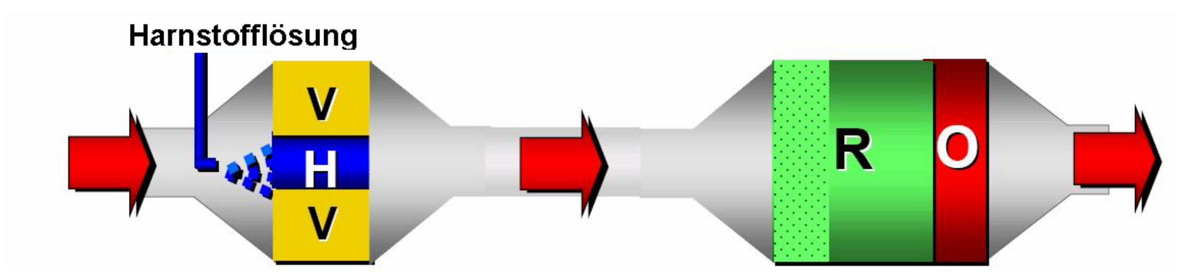


Abbildung 38 V/H-RO-System zur Stickoxidreduktion [82].

Für die Anwendung der SCR-Technik bei Fahrzeugen kann Ammoniak aus einer mitgeführten Harnstofflösung durch einen Hydrolysekatalysator (H-Kat) erzeugt werden. [85, 86].

$$(NH_2)_2CO + H_2O \text{ -> } 2NH_3 + CO_2$$

Da die Reaktion von NO_2 mit Ammoniak gemäß

$$2NH_3 + NO + NO_2 \rightarrow 2N_2 + 3\,H_2O \text{ (Fast SCR)}$$

schneller als die Reaktion von NO mit Ammoniak ist, kann die Effizienz durch Erhöhung des NO_2-Anteils im Abgas noch durch einen vorgeschalteten Oxidationskatalysator (V-Kat) erhöht werden [87].

Das von der MAN Nutzfahrzeuge Gruppe verwendete SCR-System (GD-KAT) besteht somit aus 4 Katalysatoren (Abbildung 38).

6.3. Betriebsstoffqualität

Durch die Verwendung von hochwertigen Betriebsstoffen kann die Partikelemission von Dieselmotoren deutlich gesenkt werden. Dieselkraftstoffe mit einer hohen Cetanzahl (kennzeichnet die Zündwilligkeit des Kraftstoffes, n-Hexadecan ((Cetan) = 100, Methylnaphthalin =0)), niedrigem Schwefelgehalt (verringert die Sulfatbildung) sowie niedrigem Aromatengehalt (reduziert die Rußbildung) können die Partikelemission reduzieren. Auch ein erhöhtes Wasserstoff-Kohlenstoffverhältnis (H/C) fördert eine saubere Verbrennung.

Motorenöle mit einem verringerten Additivanteil reduzieren ebenfalls die Partikelemission (Verringerung des Ascheanteils).

7. Aufgabenstellung

7.1. Prüfstandsuntersuchungen zur Emissionsminderung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen verschiedene Methoden zur Emissionsreduzierung bei Nutzfahrzeugmotoren untersucht werden. Neben rein motorischen Maßnahmen wie Einspritzvariationen, AGR und Raildruck soll dabei auch der Einfluss der Betriebstoffqualität (Motorenöle und Dieselkraftstoffe) untersucht werden. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit soll dabei die Charakterisierung von offenen Systemen zur Abgasnachbehandlung speziell zur Erreichung der EuroIV-Grenzwerte (2005) für Nutzfahrzeuge sein.

Neben der erzielten Reduzierung der gesetzlich limitierten Emissionen (PM, NO_x, HC, CO) soll auch der Einfluss dieser Methoden auf die Partikelanzahlgrößenverteilung und Rußkonzentration untersucht werden. In diesem Zusammenhang soll auch der Einfluss der Probenahme diskutiert werden.

Hilfreich bei Maßnahmen zur Partikelemissionsreduzierung ist dabei neben der Kenntnis der physikalischen Eigenschaften (wie z. B. Partikelmorphologie, Primärpartikeldurchmesser, Größenverteilung,) auch eine umfassende Kenntnis der chemischen Zusammensetzung von Dieselabgaspartikeln (DPM) Hierzu sollen in dieser Arbeit verschiedene Methoden angewendet werden, um die heterogene Zusammensetzung von DPM (elementarer Kohlenstoff, Kohlenwasserstoffe, Sulfate und Asche) zu bestimmen.

7.2. Laboruntersuchungen zur Rußoxidation

Im Rahmen dieses Projektes soll ein bestehender Modellgasprüfstand so modifiziert werden, dass er für Untersuchungen zur Rußoxidation von realen Dieselrußproben geeignet ist. Die Ermittlung der relevanten Spurengaskonzentrationen soll dabei mittels FTIR erfolgen. Hierzu müßen entsprechende Kalibrations- und Auswerteroutinen entwickelt werden. Abschließend sollen erste Laboruntersuchungen zur Oxidation von Dieselruß mit abgasrelevanten Spurengasen durchgeführt werden, die Aufschluss über die Reaktivität von Dieselruß bei verschiedenen Bedingungen liefern sollen.

8. Ergebnisse und Diskussion der Prüfstandsuntersuchungen

8.1. Charakterisierung verschiedener Probennahmesysteme

8.1.1. Einfluss der Abgasverdünnung auf die Partikelgrößenverteilung

An einen Common-Rail-EuroIV-Versuchsmotor (MAN-D0836 LF 40, 6,9 l) wurde der Einfluss der Abgasverdünnung auf die Partikelanzahlgrößenverteilung mittels SMPS und Verdünnungstunnel untersucht (Betriebsstoffe: Shell Cleanlife Diesel 6 ppm S, aschearmes Motorenöl). Bei einem Konstantpunkt (ESC Stufe 3, 1800 min^{-1}/605 Nm, 3,2 g/kWh NO_x, ~1,2 mg/m^3 Rauch) wurde das Verdünnungsverhältnis des Tunnels zwischen 4 und 25 variiert.

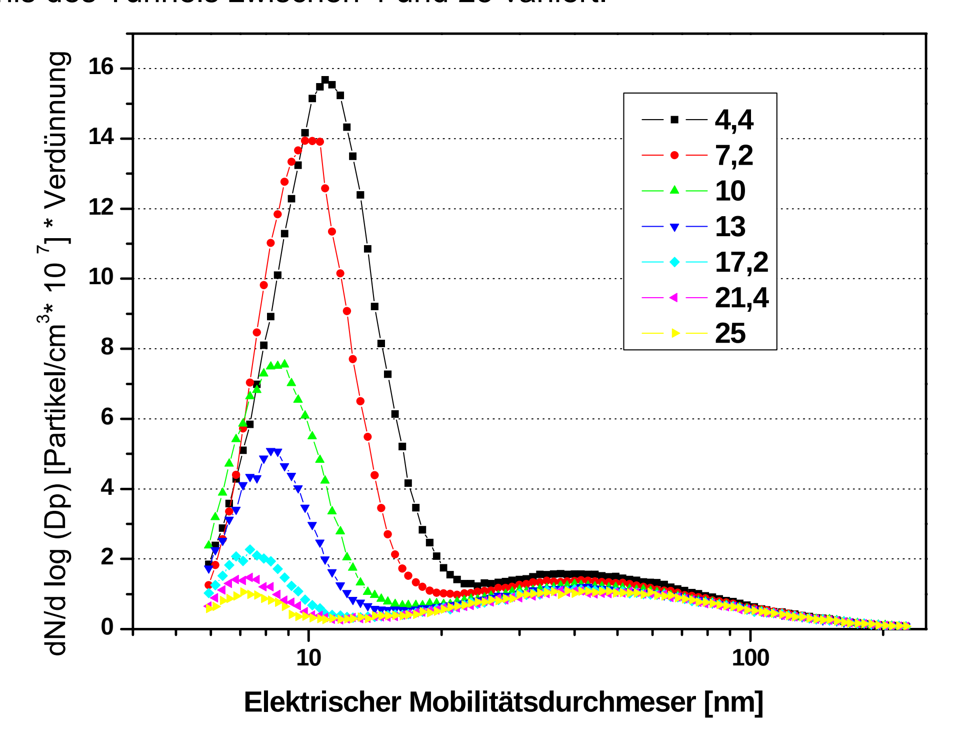


Abbildung 39 Einfluss der Verdünnung auf die Partikelanzahlgrößenverteilung.

Es erfolgten jeweils 2 Messungen pro eingestelltem Verdünnungsverhältnis, deren Mittelwerte in Abbildung 39 dargestellt sind. Die Temperatur der verdünnten Abgasprobe lag zwischen 29 und 34 °C.

Man erkennt deutlich den Einfluss der Verdünnung auf die Partikelanzahlgrößenverteilung. Bei gering eingestellten Verdünnungsverhältnissen ist die Nukleationsmode sehr stark ausgeprägt. Wird die Verdünnung erhöht, geht dieser Mode stark zurück.

8.1.2. Einfluss der Probennahmestelle auf die Partikelanzahlgrößenverteilung

An dem unter 8.1.1 beschrieben Versuchsmotor wurde an 3 verschiedenen Stellen der Abgasleitung mit dem 2-stufigen Ejektorverdünnungssystem (DI-1000, Fa. DEKATI) (Konstantverdünnung 1:100, Temperatur der Verdünnungsluft in der ersten Stufe 200°C in der 2 Stufe bei Raumtemperatur) bei zwei konstanten Betriebspunkten (ESC Stufe 3 und 6 siehe 8.1.1) eine Abgasprobe entnommen und die Partikelanzahlgrößenverteilung mittels SMPS bestimmt. Die Probenahme erfolgte 1 m nach dem Abgasturbolader (1), 1 m nach dem Schalldämpfer (2) und am Ende der Abgasleitung (3) [Entfernung etwa 3 m von der ersten Probenahme]. Die drei Probenahmestellen sind in Abbildung 40 zu erkennen.

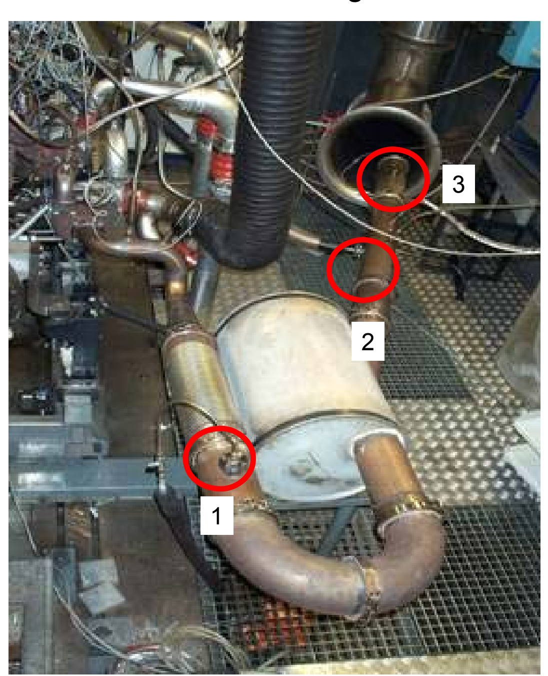


Abbildung 40 Probenamestellen im Abgasstrang zur Bestimmung der Partikelanzahlgrößenverteilung mittels SMPS.

Zur Erfassung eines größeren Messbereiches wurde jeweils mit dem NDMA (Nano-DMA, 2-64 nm und dem LDMA (Long-DMA, 6-225 nm) gemessen. Beide

Messungen wurden einmal wiederholt. Aus den 4 Messungen wurde zur besseren Übersicht ein Mittelwert gebildet (Abbildung 41). Der Nano-DMA kann Partikel ab 2 nm klassieren. Der verwendete Kondensationskernzähler zählt aber erst Partikel ab einer Größe von 3 nm. Deshalb werden in Abbildung 41 zwischen 2 und 3 nm keine Partikel gezählt. Aufgrund der hohen Verdünnung von 1:100 ist allgemein ein leichtes Rauschen der ermittelten Partikelanzahlgrößenverteilungen festzustellen. In Abbildung 41 ist eine gute Übereinstimmung der Messungen mit dem NDMA und dem LDMA zu erkennen. Die Abgastemperatur nach dem Turbolader (ESC Stufe 3) beträgt etwa 300°C, nach dem Schalldämpfer 250°C und am Ende der Abgasleitung etwa 230°C. In der ESC Stufe 6 sind alle Temperaturen etwa 30°C höher.

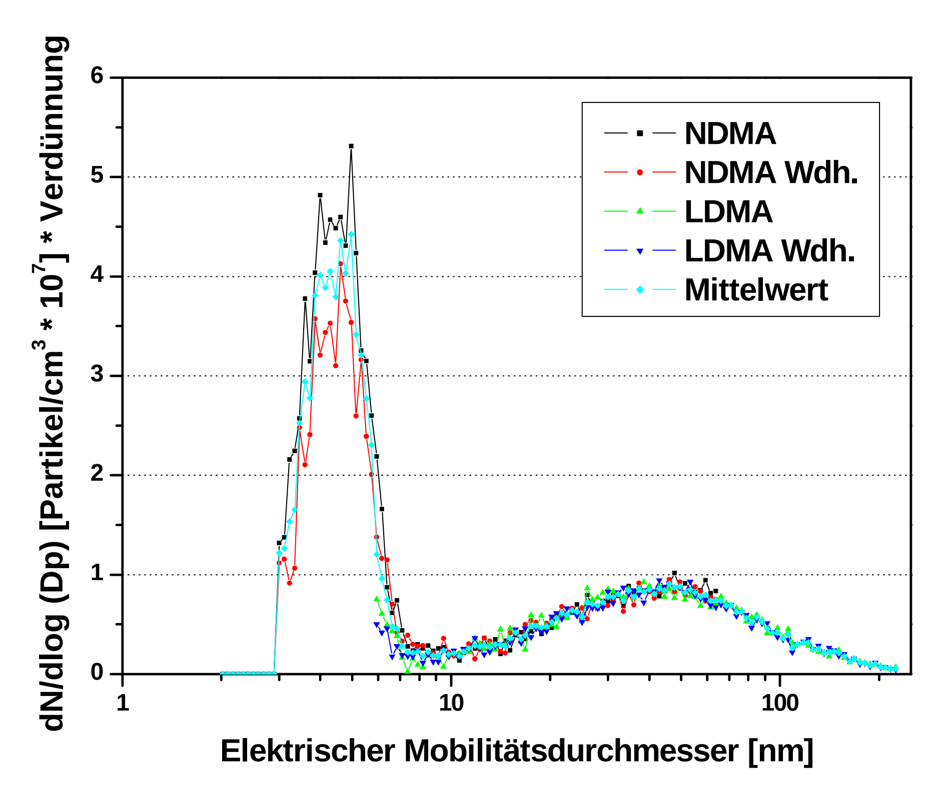


Abbildung 41 Partikelanzahlgrößenverteilung 1800 min^{-1} 605 Nm (ESC-Stufe 3) Probenahme nach Turbolader-Messung mit NDMA und LDMA sowie daraus gebildeter Mittelwert.

In Abbildung 42 ist das Ergebnis der Messung der Partikelanzahlgrößenverteilung an 3 verschiedenen Probenahmestellen in der Abgasleitung bei einem Stationär-

punkt aus dem ESC (Stufe 6: 1450 min^{-1} 945 Nm, 3,6 g/kWh NO_x, Rauch ~1mg/m^3) dargestellt.

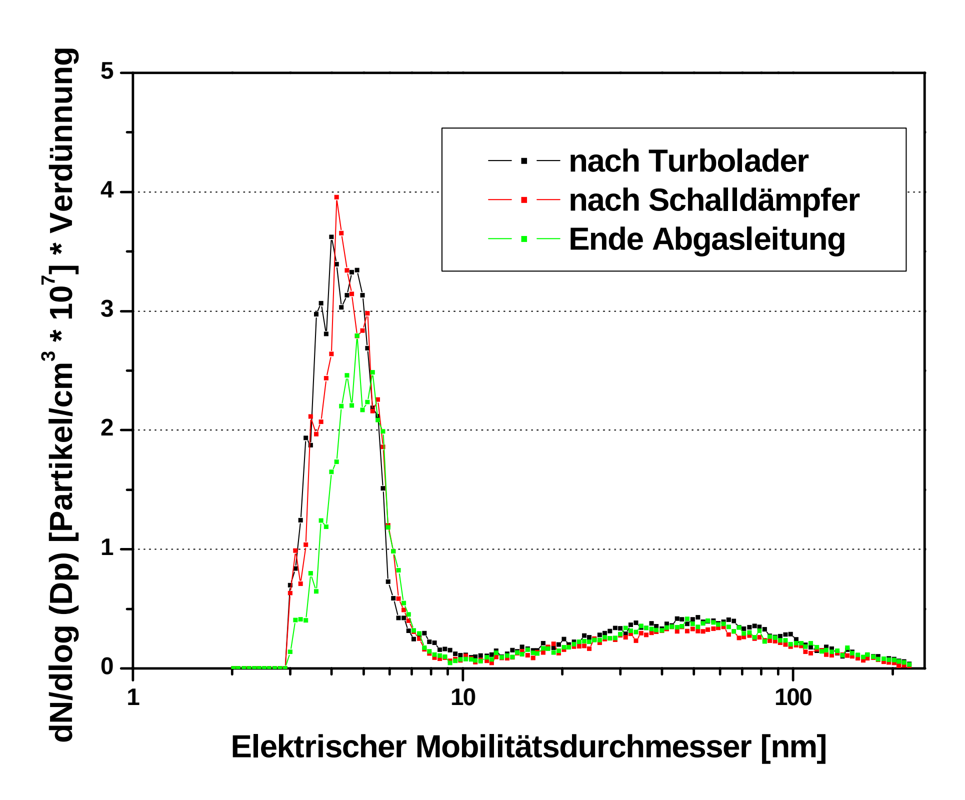


Abbildung 42 Partikelanzahlgrößenverteilung bei 1450 min^{-1} 945 Nm (ESC Stufe 6) an verschiedenen Probenahmestellen.

Es ist kein Unterschied zwischen der Messung nach dem Turbolader und nach dem Schalldämpfer festzustellen. Bei der Messung am Ende der Abgasleitung hat sich das Maximum der Nukleationsmode um 30 % verringert und von 4 nm auf 5 nm verschoben. Im Bereich der Akkumulationsmode ist allgemein kein Unterschied an den verschiedenen Probenahmestellen festzustellen.

In Abbildung 43 ist die Partikelanzahlgrößenverteilung an 3 verschiedenen Probennahmestellen bei einem anderen Stationärpunkt (ESC-Stufe 3: 1800 min^{-1} 605 Nm vgl. 8.1.1), zu sehen. Das Maximum der Nukleationsmode nimmt von der Messung nach dem Turbolader zu der Messung nach dem Schalldämpfer um etwa 10 % ab und verschiebt sich von 4 nm nach 5 nm. Von der Messung nach dem Schalldämpfer zu der Messung am Ende der Abgasleitung nimmt das Maximum der Nukleationsmode um weitere 10 % ab und verschiebt sich weiter nach 6 nm. Bei der Akkumulationsmode ist kein Einfluss der verschiedenen

Probenahmestellen festzustellen. Die Akkumulation der Rußpartikel ist bereits vor der ersten Probennahmestelle abgeschlossen.

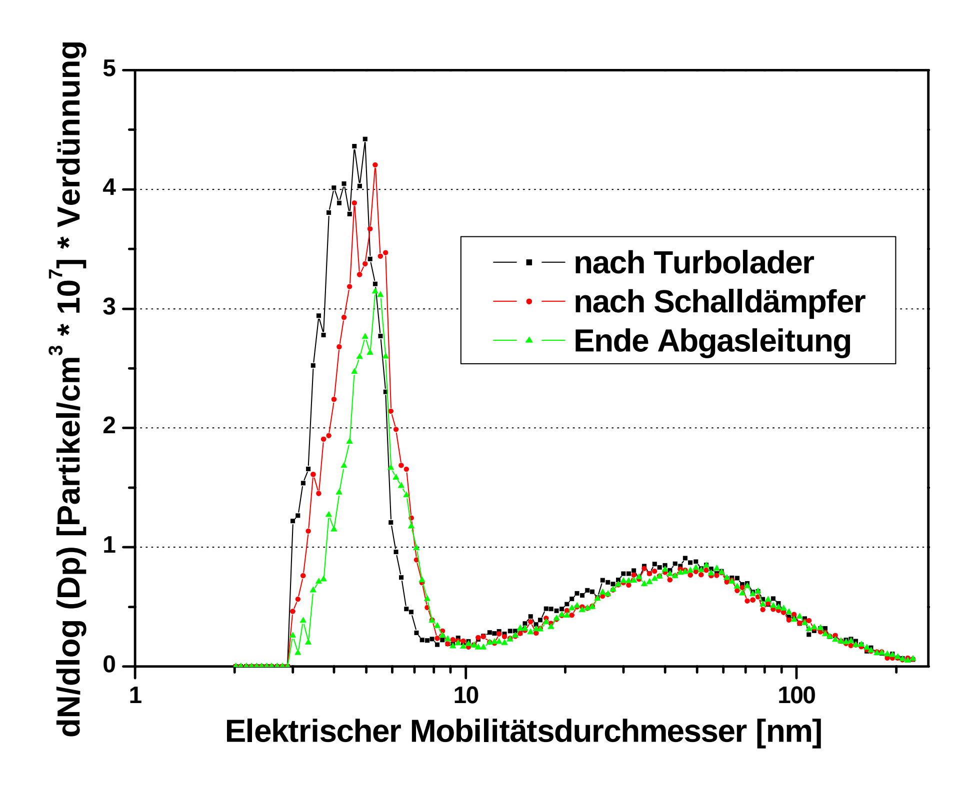


Abbildung 43 Partikelanzahlgrößenverteilung bei 1800 min^{-1} 605 Nm (ESC Stufe 3) an verschiedenen Probenahmestellen.

8.1.3. Diskussion: Einfluß der Probennahme auf die Partikelanzahlgrößenverteilung

Es zeigt sich ein starker Einfluss der Probennahme auf die Nukleationsmode bei Bestimmung der Partikelanzahlgrößenverteilung, wohingegen die Akkumulationsmode nahezu unverändert bleibt. Die Nukleationsmode wird aus gasförmigen Kohlenwasserstoffanteilen (überwiegend unverbrannten Kraftstoff- und Ölanteilen) gebildet, die bei der Verdünnung, Abkühlung des Abgases und Überschreitung des Sättigungsdampfverhältnisses homogen nukleieren können. Untersuchungen von Mathis [88] haben gezeigt, dass dieser Mode durch Einblasung von Kohlenwasserstoffen in das Dieselabgas verändert werden kann, wobei der Bereich der Akkumulationsmode unverändert bleibt. Sakurai et al. [89] fanden im Abgas eines Nutzfahrzeugdieselmotors bei Untersuchungen mittels TDPBMS (Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer) und TDMA (Tandem Differential

Mobility Analyzer) bis zu 95 % unverbrannte motorenölgenerierte Kohlenwasserstoffanteile im Bereich der Nukleationsmode. Teilweise wurden auch Partikel mit festem Kern (Ruß oder Metalloxide) und schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe im Bereich weniger Nanometer gefunden. Gruber [90] fand ebenfalls den in dieser Arbeit (8.1.1) beschriebenen Einfluss des Verdünnungsverhältnisses auf die Nukleationsmode. Bei geringem Anteil an kondensierbaren Substanzen lagern sich diese an die bestehenden Partikel der Akkumulationsmode an. Bei einem höheren Anteil an kondensierbaren Substanzen bilden diese eine Nukleationsmode. Mit zunehmendem Verdünnungsverhältnis nimmt diese eigene Mode stark ab. Gruber konnte zeigen, dass durch den Einsatz eines Thermodenuders die Nukleationsmode gänzlich entfernt werden konnte.

Diese Bebachtungen sind deutliche Indizien dafür, dass die Nukleationsmode aus Kohlenwasserstofftröpfchen gebildet wird. Aschepartikel, z. B. aus den Verbrennungsprodukten der Motorenöladditive, können hierbei als Kondensationskerne dienen [16].

Gegenüber dem starken Einfluss der Verdünnung auf die Partikelgrößenverteilung zeigt der Ort der Probennahme einen geringeren Einfluss (8.1.2). Aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeiten im Abgasstrang werden die drei Probenahmestellen in weniger als 0,1 s durchlaufen. Die leichte Variation der Nukleationsmode kann durch den Temperaturunterschied der verschiedenen Probenahmestellen verursacht werden. Die Akkumulationsmode zeigt hier keinen Einfluss vom Ort der Probenahme. Die Akkumulation der Primärpartikel zu Rußagglomeraten ist bereits im Brennraum weitgehend abgeschlossen. Der Abgasturbolader wird für eine weitere Homogenisierung der Dieselabgaspartikel sorgen, nach dem Turbolader ist kein Unterschied mehr festzustellen. Illini [91] fand einen stärken Einfluss verschiedener Probenahmestellen im Abgasstrang (nach Turbine, nach Rohr, Auspuff-Ende) auf die Nukleationsmode. Die Höhe der Nukleationsmode nimmt dabei zum Auspuff-Ende hin ab. Der Einfluss auf die Akkumulationsmode ist eher gering. Sie diskutiert jedoch in ihrer Arbeit, dass ein direkter Vergleich der ermittelten Partikelanzahlgrößenverteilungen aufgrund der verwendeten speziellen Probenahmesonde (zweistufige Verdünnung, Eigenentwicklung TU Wien) mit Partikelgrößenverteilungen, die mit anderen Verdünnungssystemen ermittelt wurden, schwierig ist. Vogt et al. [92] verglichen verschiedene

Probennahmesysteme (CVS, Miniverdünnungssystem und Abgasfahne) bei einem Diesel-Pkw und fanden eine gute Übereinstimmung der Akkumulationsmode. Eine Nukleationsmode wurde bei diesen Messungen nur bei Verwendung von schwefelhaltigem Dieselkraftstoff (360 ppm S) und einem Oxidationskatalysator beobachtet. Diese Mode wurde jedoch stark von der Probennahme beeinflusst.

8.2. Einfluss motorischer Parameter

8.2.1. Variationen des Raildruckes

An einem EuroIV-Versuchsmotor (MAN-D0834, 4,6 l, 103 kW) mit einem Common-Rail-Einspritzsystem wurde der Raildruck bei einem ESC-Stationärpunkt (mit und ohne zugeschaltete AGR, AGR-Rate etwa 20 %) variiert und die anzahlbezogene Partikelgrößenverteilung mittels SMPS bestimmt. Die Abgasprobenahme und Verdünnung erfolgte mittels Verdünnungstunnel bei Konstantverdünnung 1:10. Das Ergebnis der SMPS-Messung zeigt Abbildung 44. Den Einfluss des Raildruckes auf die Schwärzungszahl und die NO_x-Emissionen ist in Abbildung 45 dargestellt. Wird der Raildruck ausgehend von der Standardeinstellung 1250 bar weiter erhöht, so vergrößert sich die Nukleationsmode bei gleichzeitiger Abnahme der Akkumulationsmode. Bei einer Absenkung des Raildruckes nimmt die Akkumulationsmode deutlich zu und die Nukleationsmode deutlich ab. Bei 850 bar und darunter verschwindet die Nukleationsmode völlig.

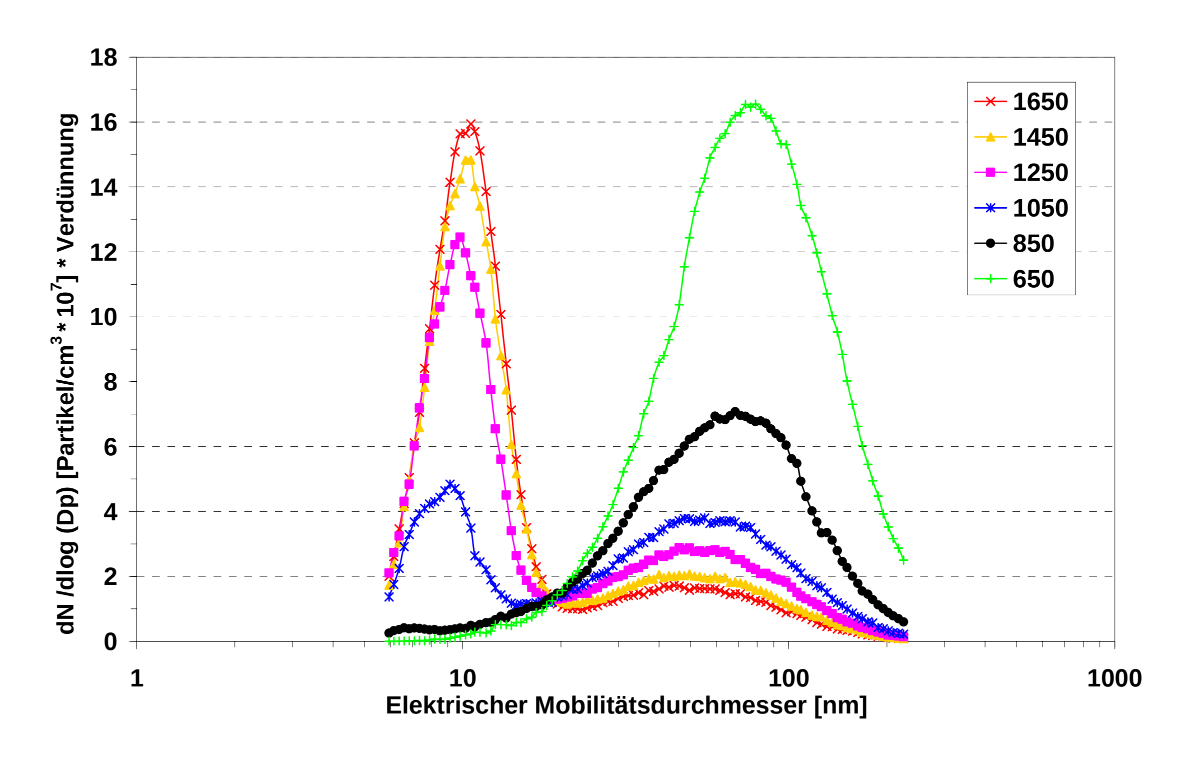


Abbildung 44 **Anzahlbezogene Partikelgrößenverteilung bei einem ESC-Konstantpunkt ($1800 min^{-1}$ 260Nm mit AGR) bei verschiedenen Raildrücken.**

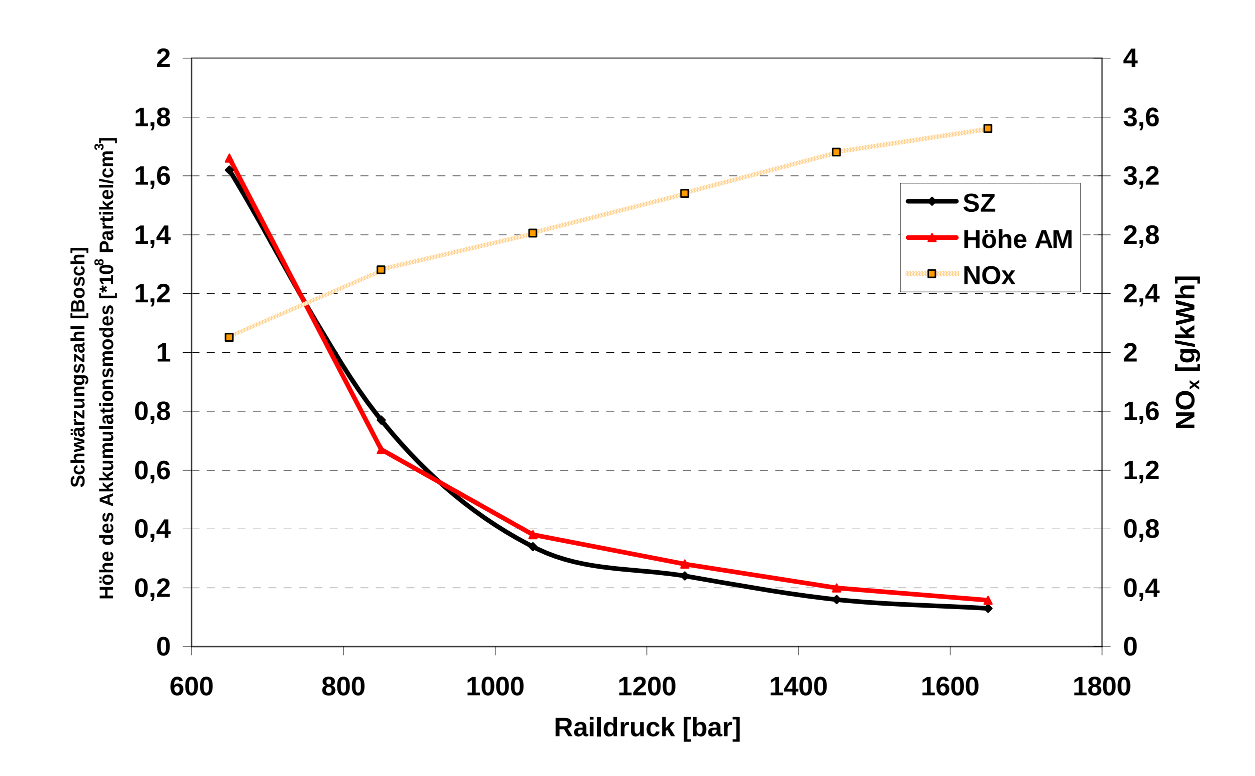


Abbildung 45 **Einfluss des Raildruckes auf die Schwärzungszahl (schwarz) und NO_x-Emissionen (gelb) sowie Höhe des Akkumulationsmodenmaximums (rot) bei einem ESC-Konstantpunkt ($1800 min^{-1}$ 260 Nm mit AGR).**

In Abbildung 45 ist die NO_x-Emission, Schwärzungszahl sowie die maximale Höhe der Akkumulationsmode bei den verschiedenen Raildrücken aufgetragen. Man erkennt den gegenläufigen Trend der NO_x- und Rußemissionen (vgl. NO_x-Ruß-schere Abbildung 30) sowie eine sehr gute Korrelation der Höhe des Maximums der Akkumulationsmode mit der Schwärzungszahl. Die Messungen wurden mit abgeschalteter AGR wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 46 und Abbildung 47 dargestellt.

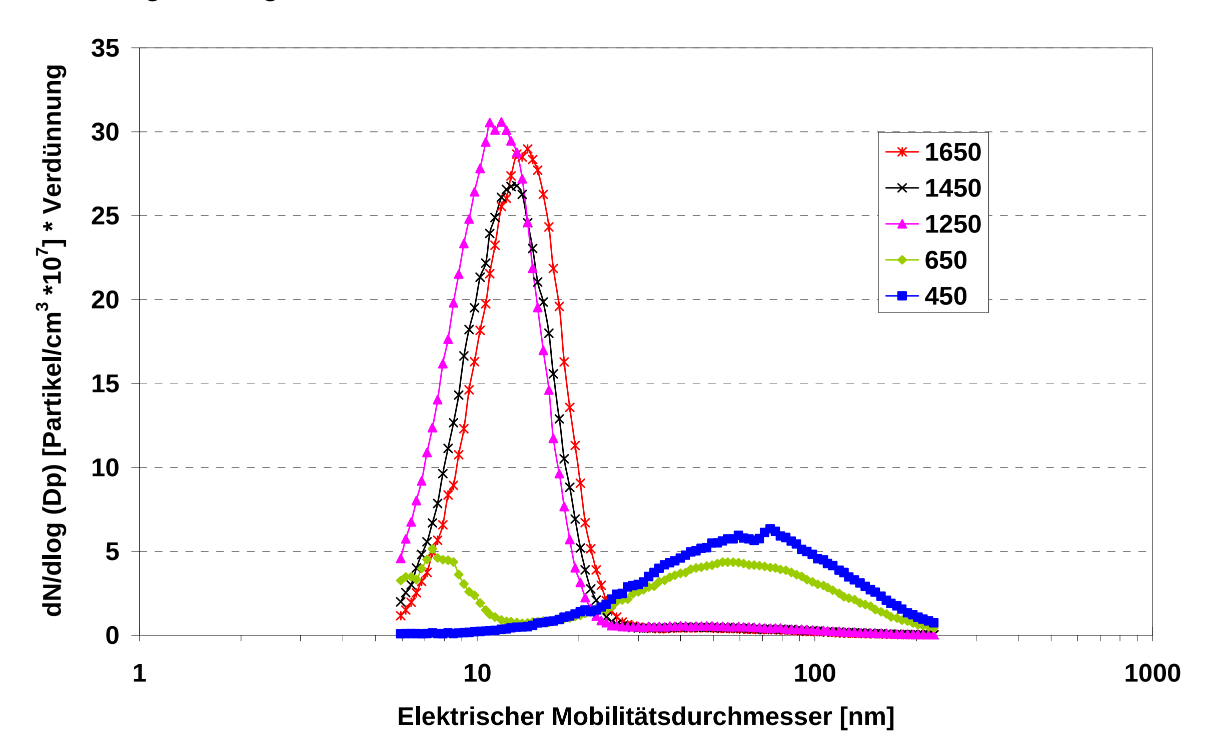
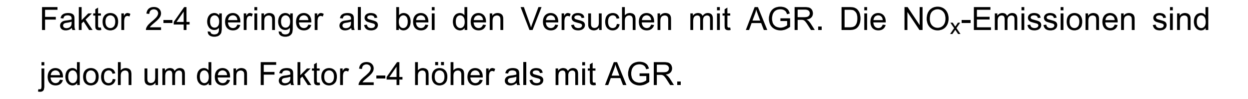


Abbildung 46 Anzahlbezogene Partikelgrößenverteilung bei einem ESC-Konstant-punkt (1800 min^{-1} 260 Nm ohne AGR) bei verschiedenen Raildrücken.

In Abbildung 46 ist das Ergebnis der SMPS-Messung bei verschiedenen Rail-drücken ohne zugeschaltete AGR zu sehen. Im direkten Vergleich zu den Messungen mit AGR **(**Abbildung 44**)** erkennt man einen um den Faktor 2 erhöhte Nukleationsmode für die Messungen bei 1450 und 1650 bar. Die Nukleationsmode verschwindet erst bei einer Absenkung des Raildruckes auf 450 bar vollständig. Die Akkumulationsmode ist erwartungsgemäß deutlich niedriger als bei den Messungen mit AGR. In Abbildung 47 sind die NO_x-Emission, Schwärzungszahl sowie die Höhe des Maximums der Akkumulationsmode bei den verschiedenen Raildrücken ohne zugeschaltete AGR dargestellt. Die Rußemission ist um den



Faktor 2-4 geringer als bei den Versuchen mit AGR. Die NO_x-Emissionen sind jedoch um den Faktor 2-4 höher als mit AGR.

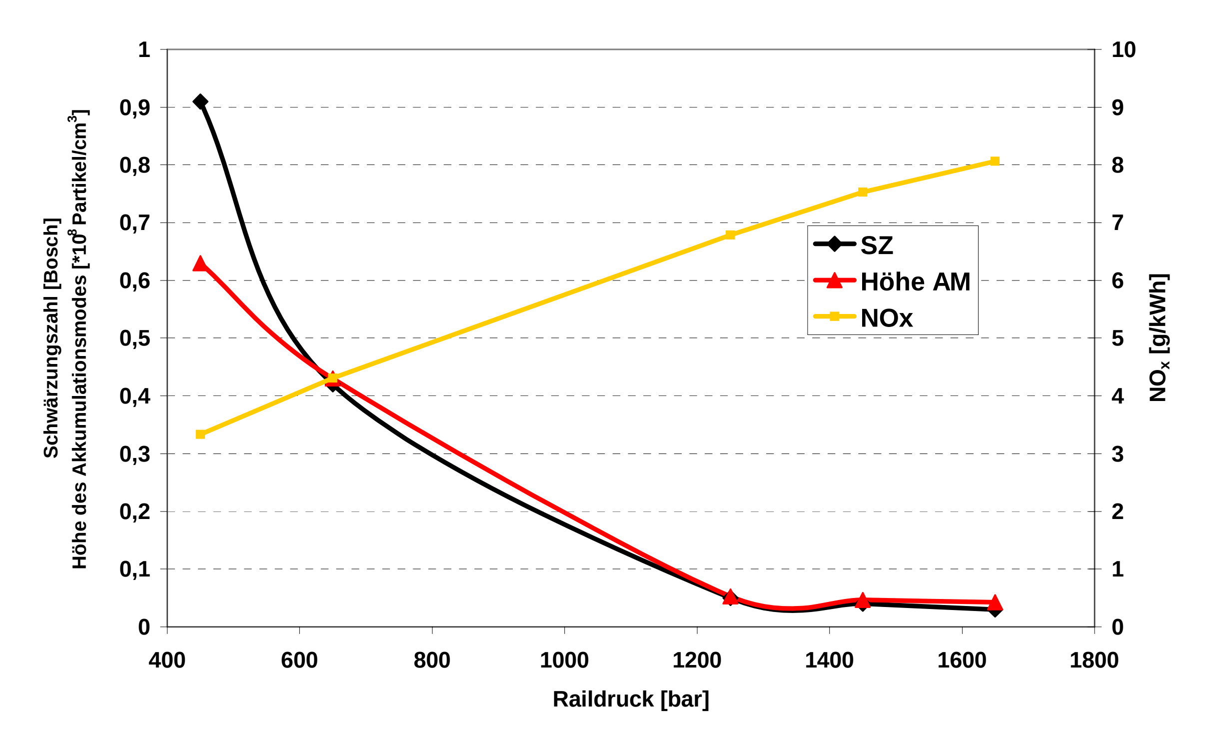


Abbildung 47 Einfluss des Raildruckes auf die Schwärzungszahl (schwarz) und NO_x-Emissionen (gelb) sowie Höhe des Maximums der Akkumulationsmode (rot) bei einem ESC-Konstantpunkt (1800 min^{-1} 260 Nm mit AGR).

Es zeigen sich in Abbildung 47, wie bereits in Abbildung 45 dargestellt, eine gute Korrelation der Höhe des Maximums der Akkumulationsmode zur Schwärzungszahl sowie der gegenläufige Trend von NO_x-Emission und Schwärzungszahl.

8.2.2. Einspritzvariationen

An einem EuroIV-Versuchsmotor (MAN-D0834, siehe 8.2.1) mit einem Common-Rail-Einspritzsystem wurden die Einspritzparameter der Vor- und Nacheinspritzung (VE und NE) bei einem ESC-Stationärpunkt (Stufe 3, B 50%, 1800min^{-1}, 260 Nm, mit AGR) variiert und der Einfluss auf die anzahlbezogene Partikelgrößenverteilung mittels SMPS bestimmt. Die Abgasprobenahme und Verdünnung erfolgte mittels Verdünnungstunnel bei Konstantverdünnung 1:10. Den Einfluss der Vor- und Nacheinspritzung auf die Partikelanzahlgrößenverteilung zeigt Abbildung 48. Die Schwärzungszahl sowie die limitierten gasförmigen Emissionen

sind in Tabelle 6 aufgeführt. Durch die Voreinspritzung erhöhen sich die Akkumulationsmode, die Schwärzungszahl sowie die NO_x-Emissionen.

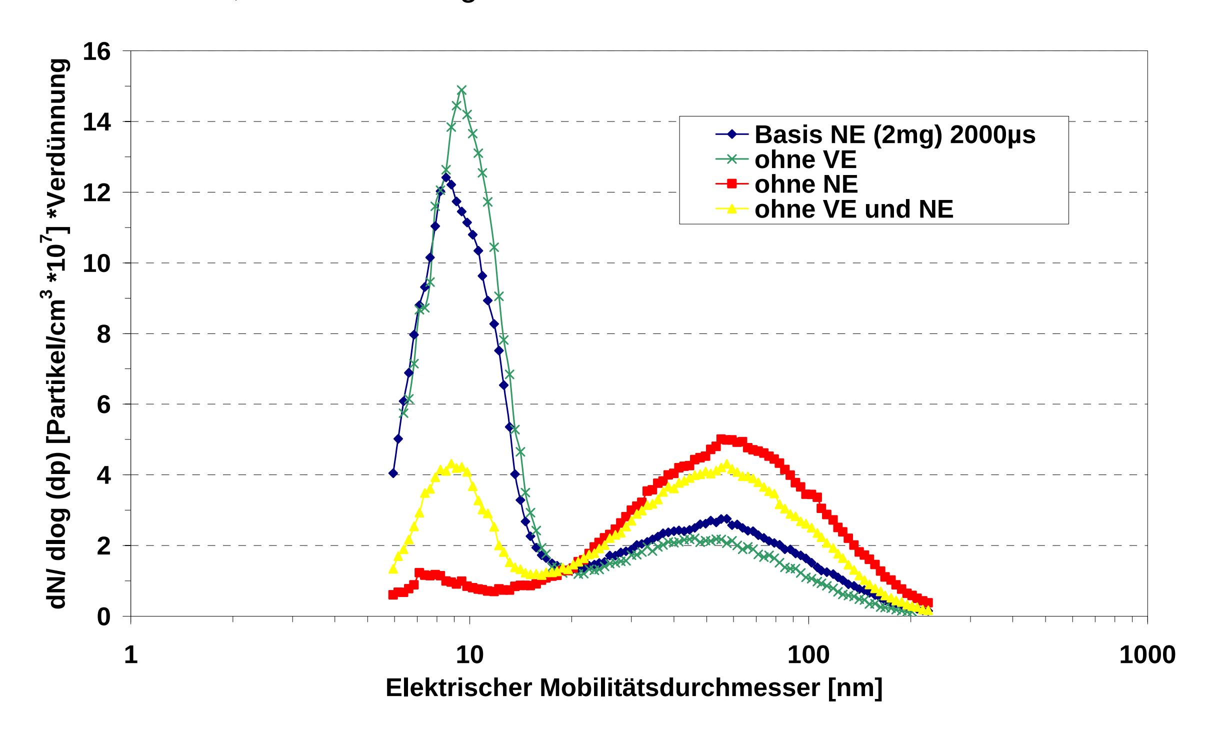


Abbildung 48 Einfluss der Vor- und Nacheinspritzung bei einem ESC-Stationärpunkt (1800min^{-1},260 Nm, mit AGR) auf die Partikelgrößenverteilung.

EP	SZ	NO_x	CO	HC
	[Bosch]	[g/kWh]		
Basis	0,25	2,95	0,32	0,19
Ohne VE	0,16	2,64	0,58	0,21
Ohne NE	0,57	3,03	0,42	0,17
Ohne VE und NE	0,36	2,92	0,4	0,15

Tabelle 6 Schwärzungszahl und gasförmige Emissionen bei einem ESC Stationärpunkt (1800min^{-1} 260 Nm mit AGR) und Variation der Einspritzung.

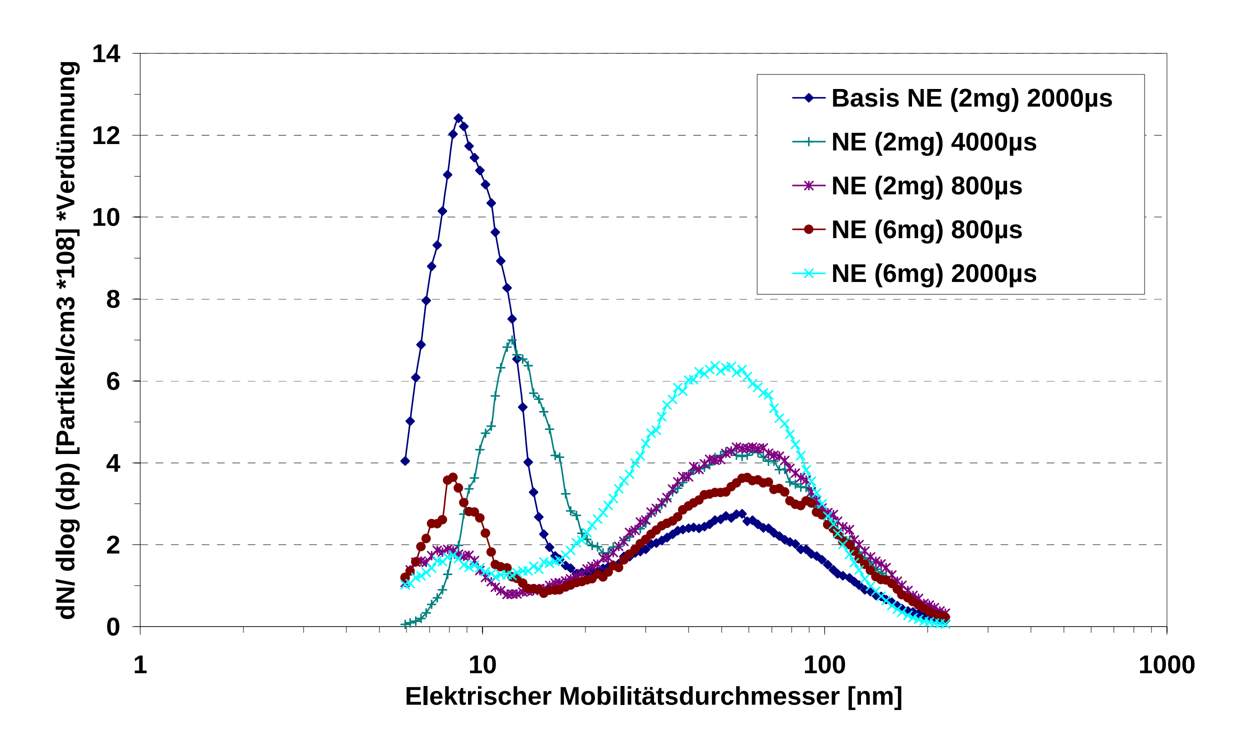


Abbildung 49 Einfluss der Variation der Nacheinspritzung bei einem ESC-Stationärpunkt (1800 min^{-1}, 260 Nm, mit AGR) auf die Partikelgrößen-verteilung.

In Abbildung 49 ist der Einfluss einer Variation der Nacheinspritzung auf die Partikelanzahlgrößenverteilung dargestellt. Die Nacheinspritzung wurde im Bezug auf die Menge (2 bzw. 6 mg) sowie den Zeitpunkt (800 bzw. 4000 µs nach Ende der Haupteinspritzung) variiert. Die Ergebnisse der Schwärzungszahlmessungen sowie der limitierten gasförmigen Emissionen zeigt Tabelle 7.

Durch eine Verschiebung des Nacheinspritzzeitpunktes (früher bzw. später) erhöhen sich das Maximum der Akkumulationsmode sowie der Rauchwert. Auch eine Erhöhung der Nacheinspritzmenge von 2 mg auf 6 mg führt zu einer Erhöhung der Rauchwerte sowie des Maximums der Akkumulationsmode. Mit der Basiseinstellung ist somit ein Optimum der Nacheinspritzung hinsichtlich der Rauchwerte erreicht.

EP	SZ	NO_x	CO	HC
	[Bosch]	[g/kWh]		
NE (6mg)	0,33	2,6	0,54	0,18
NE (2mg) 800µs	0,53	2,93	0,36	0,16
NE (6mg) 800µs	0,44	3,03	0,26	0,17
NE (2mg) 4000µs	0,43	3	2,54	1,43
NE (6mg) 2000µs	0,33	2,58	0,55	0,23
Basis NE (2mg) 2000µs	0,25	2,95	0,32	0,19

Tabelle 7 Schwärzungszahl und gasförmige Emissionen bei einem ESC-Stationärpunkt (1800min^{-1}, 260 Nm, mit AGR) und Variation der Nacheinspritzung.

8.2.3. Diskussion des Einflusses motorischer Parameter auf die Emissionen

Die Höhe des Raildruckes und damit des Einspritzdruckes hat einen entscheidenden Einfluss auf die Tropfengröße des eingespritzten Kraftstoffes und damit auch auf die Verteilung der Kraftstofftröpfchen im Brennraum durch die zugeführte Luft (verbesserte Gemischbildung). Je höher der Einspritzdruck, desto kleiner werden die Kraftstofftröpfchen (höhere Kavitation) bei gleich bleibender Geometrie der Einspritzdüse (z. B. von einem Sauterdurchmesser [93] von 18 µm bei 300 MPa auf ein Sauterdurchmesser von 8 µm bei 1200 MPa), dementsprechend schneller können sie verdampfen. Der Sauterdurchmesser ist eine typische Größe, die die Verteilung der Tropfengröße im Einspritzstrahl beschreibt. Er ist definiert als das Verhältnis von Gesamtvolumen der eingespritzten Kraftstoffmenge zur Gesamtoberfläche aller Tröpfchen. Eine verbesserte Zerstäubung des Dieselkraftstoffes kann auch zu einer früheren und intensiveren Rußbildung im Brennraum führen. Diese ist nach Kapitel 2.5.3 mit einer Dehydrierung verbunden, wodurch die Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff beschleunigt wird. Dies hat einen schnelleren Druckanstieg im Brennraum zur Folge, wobei auch die Verbrennungstemperatur ansteigt. Die beschleunigte Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff führt auch zur Bildung von weiteren Radikalen (OH, O, HO_2,...). Diese fördern wiederum die Rußoxidation und damit den Abbau des Russes [94]. Die gute reziproke

Korrelation der Schwärzungszahl mit der Höhe des Raildruckes (Abbildung 45 und Abbildung 47) bestätigt diese Aussage. Die gute Korrelation des Akkumulationsmodenmaximums mit der Schwärzungszahl ist ein Indiz dafür, dass die Akkumulationsmode überwiegend aus Rußpartikeln besteht. Der Anstieg der NO_x-Emissionen mit zunehmendem Raildruck ist auf die Zunahme der Verbrennungstemperatur zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.4). Eine weitere Erhöhung des Einspritzdruckes (Raildrücke bis zu 2400 bar) kann zu einer weiteren Verringerung der Rußpartikelemission führen, wobei die Kurve bei etwa 1200 bar deutlich abflacht und dementsprechend keine nenenswerte Verringerung der Rußemission erreicht werden kann. Um eine NO_x-Emissionsreduzierung zu erreichen, ist beim höheren Einspritzdrücken eine Erhöhung der AGR-Rate oder eine Verschiebung des Einspritzzeitpunktes nach spät notwendig.

Gruber [90] konnte zeigen, wie bereits diskutiert, dass bei einer Abnahme der Rußmode und damit der Rußpartikelemission (z. B. durch eine Raildruckerhöhung) kondensierbare Stoffe (z. B. unverbrannte Kohlenwasserstoffanteile) nicht mehr vollständig von den Rußpartikeln aufgenommen werden können, da die Oberfläche dafür nicht mehr ausreicht. Dementsprechend können diese Substanzen dann eine eigene Mode (Nukleationsmode) bilden. Dies zeigt sich auch in Abbildung 44, wo der gegenläufige Trend von Nukleationsmode zu Akkumulationsmode deutlich wird.

Mohr [22] fand ebenfalls eine Dominanz der Rußmode bei niedrigem Raildruck („schmutzige Einstellung“) und die Dominanz der „Kondensatmode“ mit kleineren Partikeldurchmessern bei höherem Raildruck („saubere Einstellung“). Erklärt wird dies durch eine deutlich höhere Oxidationsgeschwindigkeit aufgrund der viel höheren Mischungsrate bei höheren Einspritzdrücken. Er betont, dass eine Unterscheidung dieser beiden Partikelsorten (Ruß- und Kondensationsmode) wichtig ist, da die toxikologische Wirkung in der Lunge aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit nicht vergleichbar ist.

Die AGR ist eine wirkungsvolle Methode zur innermotorischen NO_x-Reduktion (vgl. Kapitel 6.1.3). Durch eine Rückführung eines Teils des Abgases in den Brennraum sinkt der O_2-Partialdruck und es steigt die Wärmekapazität, wodurch lokal niedrigere Brennraumtemperaturen zu einer geringeren Bildung von Stickoxiden führen (vgl. 2.4). Insbesondere muss aber zur Verbrennung der eingespritzten

Kraftstoffmasse eine größere Gasmasse von der Flammfront erfasst werden, was zu einer noch stärkeren Temperaturabsenkung führt [90]. Die zur Senkung der NO_x nützliche Verringerung des Sauerstoffgehaltes führt leider zu einer erhöhten Rußemission aufgrund von lokalem Sauerstoffmangel. Dies zeigt sich auch in dieser Arbeit bei einem Vergleich der Abbildung 45 mit der Abbildung 47.

Die Abgasemissionen können ebenfalls durch die Variation der Kraftstoffeinspritzung (Menge, Zeitpunkt, Anzahl) beeinflusst werden.

Die Voreinspritzung wird zur Verminderung des Verbrennungsgeräusches verwendet. Sie bewirkt eine Absenkung des Zylinderspitzendruckes durch eine Verkürzung des Zündverzuges und einer Erhöhung der örtlichen Turbulenzen im Bereich des Kraftstoffstrahles [90]. Damit wird ein ruhigerer Motorlauf erreicht. Die Rauchemission (SZ) erhöht sich jedoch leicht (siehe Tabelle 6) durch zwei Effekte. Zum einen kann die Voreinspritzung eine Druckwelle des Raildruckes hervorrufen, die den Druck der Haupteinspritzung absenken kann. Weiterhin ist es möglich, dass die Haupteinspritzung in die Flamme (bzw. Luftmangelgebiete) der Voreinspritzung gelangt und somit höhere Rauchwerte verursacht. Die leichte Zunahme der Nukleationsmode ohne Voreinspritzung (Abbildung 48) kann durch einen leicht höheren Anteil an unverbrannten Kraftstoffanteilen erklärt werden. Die Akkumulationsmode wiederum korreliert mit der Schwärzungszahl.

Die Nacheinspritzung bewirkt eine Reduzierung der Rußemission und eine leichte NO_x-Reduzierung durch eine bessere Nachverbrennung des Rußes im Brennraum. Dies zeigt sich sowohl in einem Rückgang der Schwärzungszahl sowie bei der Partikelgrößenverteilung in einer Abnahme der Akkumulationsmode mit Nacheinspritzung. Wie in Tabelle 7 dargestellt, muss bei der Nacheinspritzung auf den richtigen Zeitpunkt geachtet werden. Erfolgt die Nacheinspritzung relativ spät (Nichtangelagerte Nacheinspritzung), so steigen die Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen deutlich an, da der eingespritzte Kraftstoff nur noch teilweise bzw. gar nicht mehr verbrennen kann. Eine nichtangelagerte Nacheinspritzung wird in der Praxis oft verwendet, um die Temperatur in Oxidationskatalysatoren durch die exotherme Reaktion der Kohlenwasserstoffoxidation zu erhöhen. In Abbildung 49 ist der Einfluss der Variation von Nacheinspritzungsparametern bezüglich Menge und Zeitpunkt demonstriert. Eine Erhöhung der Nacheinspritzmenge von 2 mg auf 6 mg führt dabei nicht zwangsläufig zu einer

Erhöhung der Nukleationsmode, wenn die Akkumulationsmode durch einen höheren Anteil an teilverbrannten Kohlenwasserstoffen ansteigt. Die unverbrannten Kohlenwasserstoffe der Nukleationsmode werden sich in einem solchen Fall, aufgrund der zur Verfügung stehenden zusätzlichen Oberfläche an der Rußmode anlagern.

8.3. Einfluss der Betriebsstoffe auf das Emissionsverhalten

8.3.1. Einfluss verschiedener Dieselkraftstoffe

An einem EuroIV-Versuchsmotor (MAN-D0834, 4,6 l, 103 kW) wurden 4 verschiedene Kraftstoffe sowie Kraftstoffmischungen der einzelnen Kraftstoffe untersucht. Es soll untersucht werden, inwieweit die verschiedenen Dieselkraftstoffe das Emissionsverhalten des Motors beeinflussen [95, 96]. Die Spezifikationen der verwendeten Kraftstoffe zeigt Tabelle 8.

Es wurden jeweils die reinen Kraftstoffe sowie Beimischungen eines hydrierten Biodiesels (10% und 50%) zum Basiskraftstoff untersucht. Beim dem hydrierten Biodiesel werden biologische Öle (Fettsäuren aus pflanzlichem und tierischem Ursprung) hydriert, wobei überwiegend n-Paraffine entstehen (BTL = Biomass-to-Liquid). Eine Verwechslung mit dem als Biodiesel bezeichneten Rapsölmethyesther (RME bzw. FAME [Fatty Acid Methyl Ester]) mit dem hier verwendeten Kraftstoff aus den hydrierten Ölen, im folgenden als hydrierter Biodiesel bzw. NExBTL bezeichnet, sollte vermieden werden. Der finnische MK1-Kraftstoff wird in Schweden vertrieben (Bezeichnung City Diesel) und wird durch einen optimierten Raffinerieprozess hergestellt. Der schwedische ECOPAR Kraftstoff (synthetisch, technisches Weißöl aus Biomasse) wird nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren produziert. Neben der Bestimmung der gasförmigen und partikulären Emissionen (Gravimetrie) wurden Partikelanzahlgrößenverteilungen bestimmt und die Rußkonzentration mittels PASS jeweils im ESC gemessen. Es wurden Versuche mit und ohne zugeschalteter AGR durchgeführt. Zur Feststellung des Einflusses auf den Zündverzug wurden auch Experimente ohne Voreinspritzung (VE) durchgeführt.

Bezeichnung		Basis	NExBTL	ECOPAR	MK1
Kraftstoffsorte		Schwefelfreier Dieselkraftstoff	Hydrierter Biodiesel(BTL)	Fischer-Tropsch	City-diesel
$Dichte_{15°C}$	[g/ml]	0,833	0,783	0,797	0,811
$Viskosität_{40°C}$	[mm^2s^{-1}]	2,35	3,4	3,2	1,9
Schwefelgehalt	[mg/kg]	6	<1	<2	2
CH_n	[-]	1,86	2,1	?	1,99
Siedebeginn	[°C]	171	216	226	186
Siedeende	[°C]	364	321	321	294
Aromatengehalt	[%]	24,9	<0,02	<1	5,4
Cetanindex	[-]	49,7	97,9	51	54,5

Tabelle 8 Spezifikationen der verwendeten Dieselkraftstoffe.

Die erhaltenen, absoluten gravimetrischen Ergebnisse sowie die ermittelten NO_x-Emissionen im ESC zeigt Abbildung 50. Die prozentualen Änderungen der limitierten Emissionen sowie des spezifischen Kraftstoffverbrauches (be) im ESC in g/kWh und l/kWh zeigt Abbildung 51.

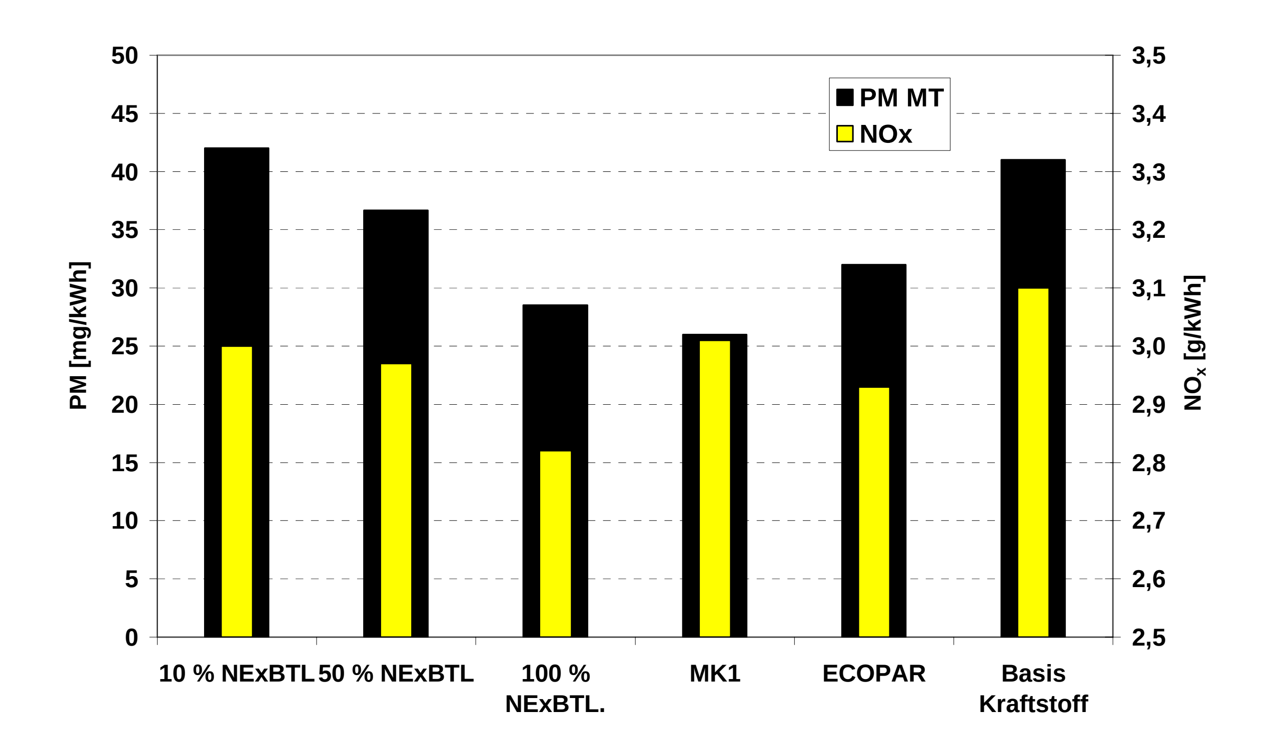


Abbildung 50 Gravimetrische (PM MT) und NO_x Emissionen im ESC bei den verschiedenen Kraftstoffen (mit VE und mit AGR).

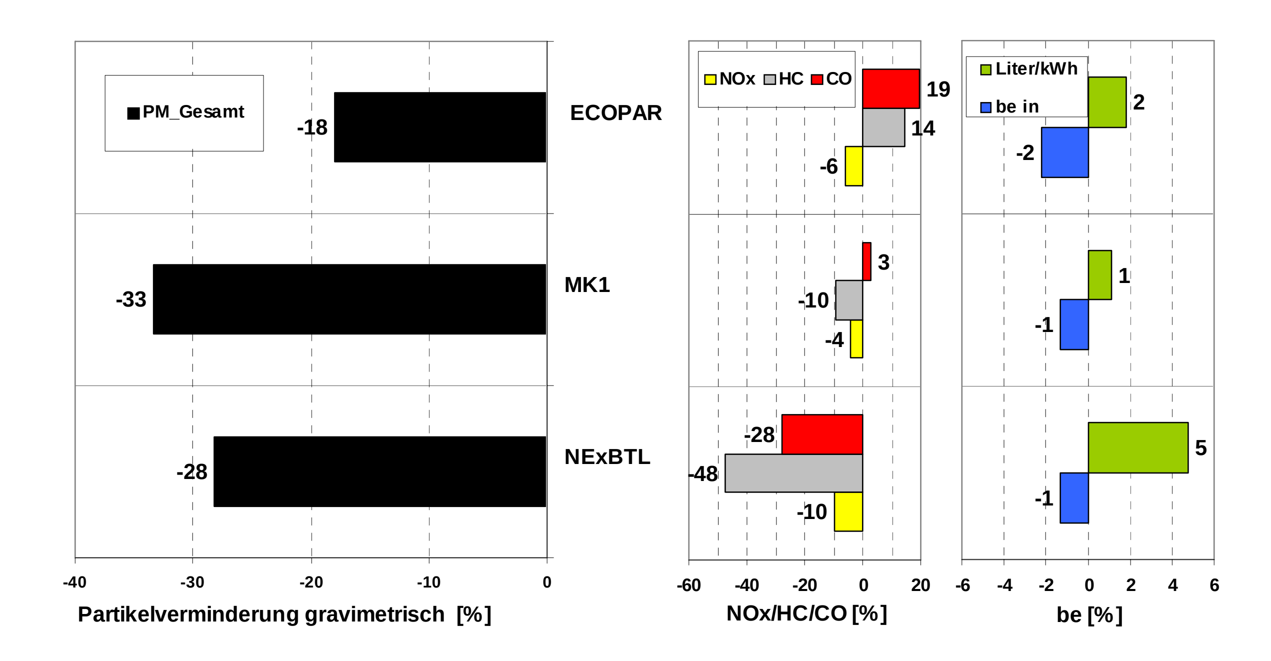


Abbildung 51 Prozentuale Änderung der limitierten Emissionen und des Kraftstoffverbrauches (b_e) bei den verschiedenen Kraftstoffen (mit AGR und mit Voreinspritzung (VE)).

Beim Vergleich zwischen dem Basis-Dieselkraftstoff und dem reinen hydrierten Biodiesel erreicht man eine Gesamt-PM-Reduktion von 28 %. Die NO_x-Emissionen reduzieren sich um 10 %. Beim finnischen MK1-Dieselkraftstoff ist eine Gesamt-PM-Reduktion von 33 % festzustellen, die NO_x-Emissionen reduzieren sich leicht um 4 %. Der schwedische ECOPAR Kraftstoff führt zu einer 18 %igen Reduzierung der gravimetrischen PM-Emissionen. Die NO_x-Emissionen reduzieren sich um 6 %.

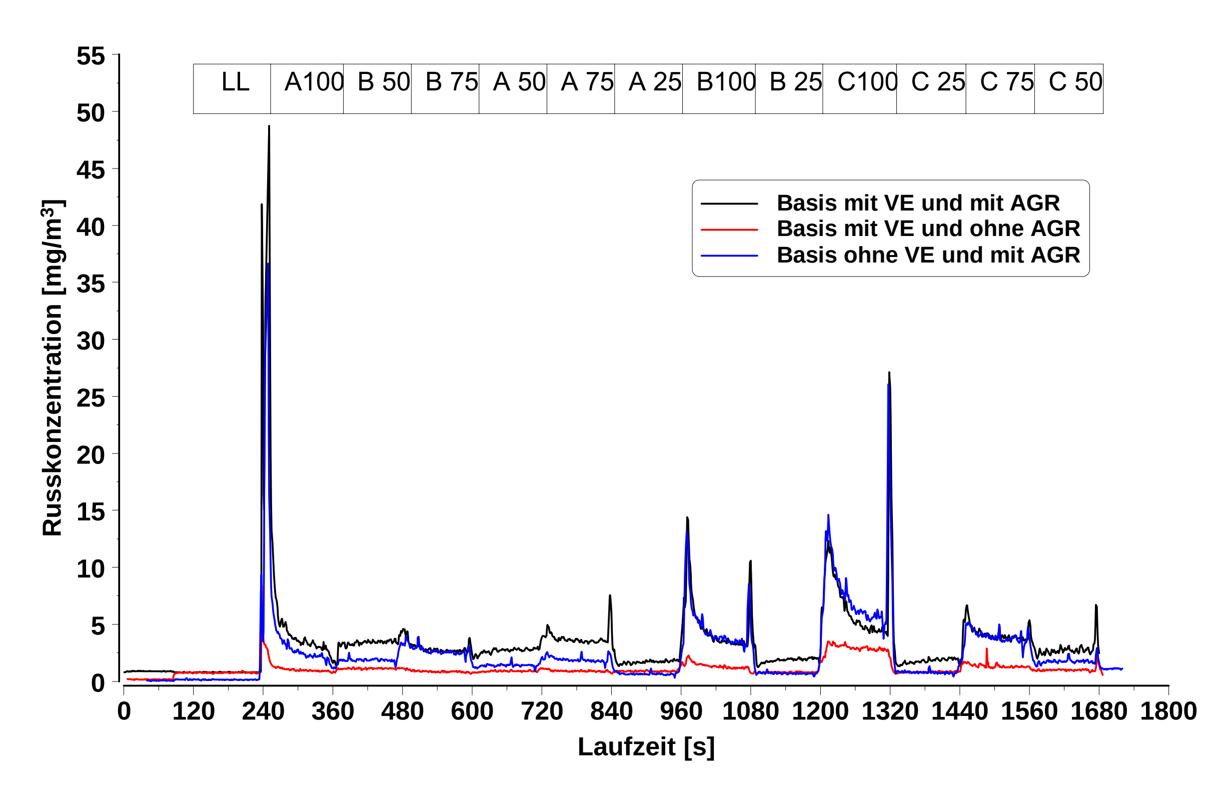


Abbildung 52 Messungen der Rußkonzentration mit PASS im ESC bei Voruntersuchungen mit Basiskraftstoff und verschiedenen Motorenparametern (AGR und Voreinspritzung).

In Abbildung 52 sind die Ergebnisse der Messung der Rußkonzentration mittels PASS im ESC beim Basiskraftstoff mit und ohne zugeschalteter Abgasrückführung (AGR) sowie mit und ohne Voreinspritzung (VE) zu sehen. Ohne AGR ist nur eine sehr geringe Rußemission im Bereich zwischen 0,1 und 3 mg/m^3 nachweisbar. Mit AGR liegen die Emissionen, abgesehen von einzelnen Spitzen, zwischen 1 mg/m^3 und 12 mg/m^3. Die Rußemissionsspitzen (z. B. bei 240 s) bei der Beschleunigung aus dem Leerlauf auf Volllast werden zum einen durch ein verzögertes Anlaufen des Turboladers („Turboloch“) sowie durch die verwendete Wasserbremse

(verzögerte Regelung) verursacht. Die Messung ohne Voreinspritzung zeigt ein ähnliches Verhalten wie bereits in 8.2.2 beschrieben.

Die Bestimmung der Partikelanzahlgrößenverteilung bei den verschiedenen Kraftstoffen erfolgte mittels SMPS. Im Unterschied zu den anderen Messungen in dieser Arbeit wurde bei diesen Untersuchungen die Scanzeit des SMPS von 120 s auf 30 s reduziert. Die Konditionierungszeit wurde von 5 min auf 1,5 min verringert. Dies war notwendig, da von den Sonderkraftstoffen nur eine begrenzte Menge zur Verfügung stand. Mit dem Basiskraftstoff wurde ein Vergleich der verschiedenen Scanzeiten durchgeführt.

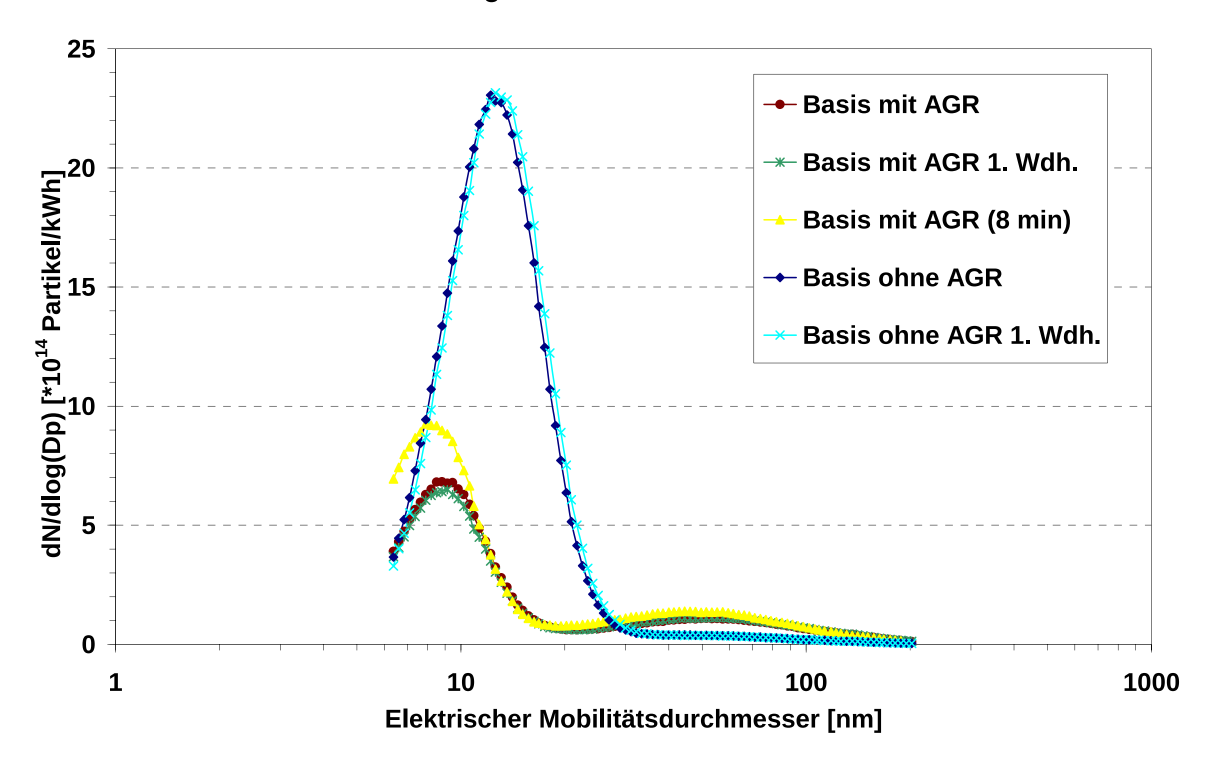


Abbildung 53 Einfluss der AGR auf die Partikelanzahlgrößenverteilung (sowie Wiederholungsmessungen) bei Voruntersuchungen mit dem Basiskraftstoff im ESC (Messzeit je Stufe, soweit nicht anders angegeben jeweils 2 min).

Das Ergebnis der Messungen im ESC zeigt Abbildung 53. Es wurden 3 Basismessungen mit eingeschalteter AGR (eine mit 2 min Scanzeit sowie 5 min Konditionierungsphase) sowie 3 Messungen ohne AGR durchgeführt. Die Messungen mit und ohne zugeschalteter AGR zeigen eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Die Messung mit der Scanzeit von 2 min sowie 5 min Konditionierungszeit zeigt im Vergleich zu der Messung mit 30 s Scanzeit sowie

1min 30 s Konditionierungsphase einen leicht erhöhten und von 9 nm auf 8 nm verschobenen Nukleationsmodenpeak. Der Einfluss der AGR auf die Partikelanzahlgrößenverteilung wurde bereits unter 8.2.3 diskutiert.

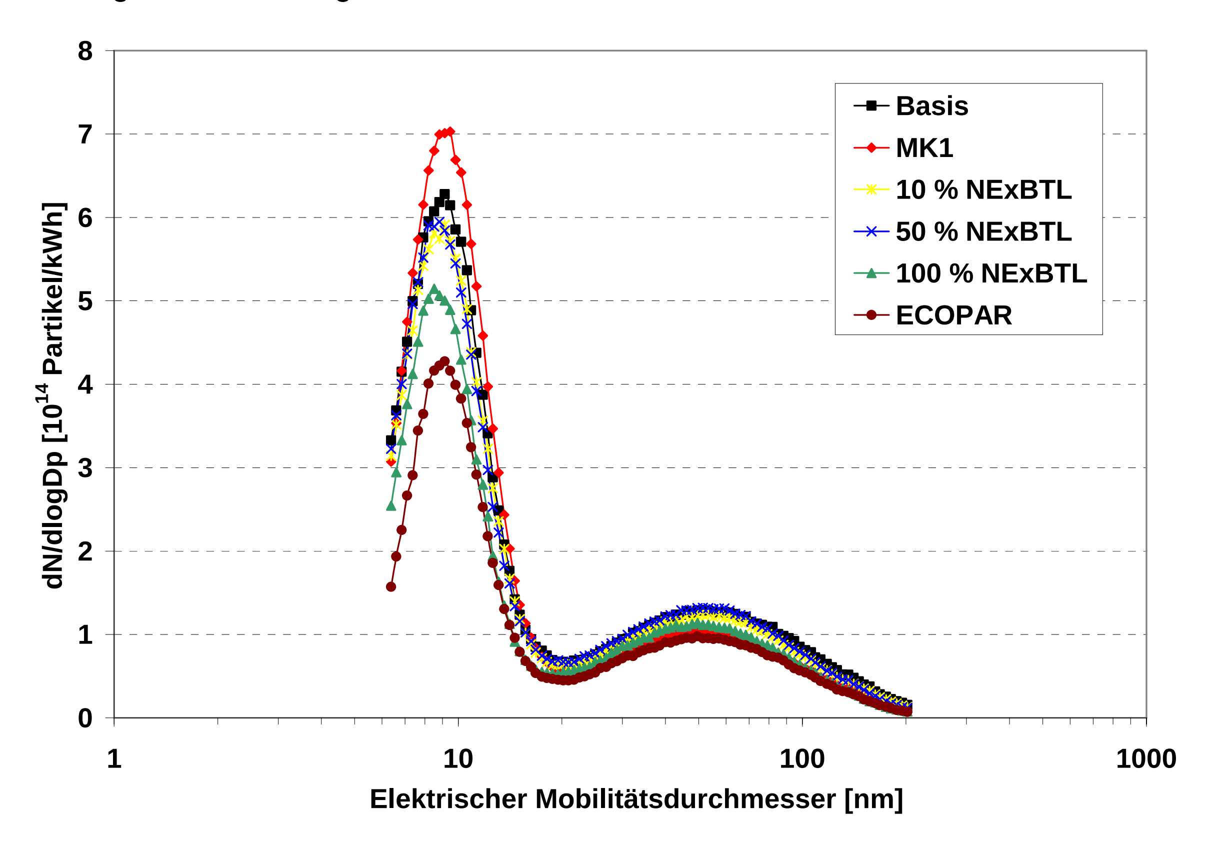


Abbildung 54 Partikelanzahlgrößenverteilung im ESC bestimmt mit SMPS für verschiedene Dieselkraftstoffe (mit VE und mit AGR).

In Abbildung 54 ist die mit dem SMPS bestimmte Partikelanzahlgrößenverteilung im ESC (gewichtet, leistungskorrigiert aufsummiert) bei den verschiedenen Dieselkraftstoffen dargestellt. Alle untersuchten Kraftstoffe zeigen eine ausgeprägte Nukleationsmode mit einem Maximum bei 10 nm. Das Maximum der Nukleationsmode ist bei der Beimischung von 10 % hydriertem Biodiesel zum Basiskraftstoff und bei reinen hydrierten Biodiesel 25 % niedriger als bei reinem Basiskraftstoff. Das Maximum der Akkumulationsmode verschiebt sich bei reinem hydriertem Biodiesel, dem schwedischen MK1-Diesel, sowie ECOPAR von 53 auf 48 nm und verringert sich um 10-20 %. Dies deckt sich mit den gravimetrischen Untersuchungen und den Rauchwertmessungen.

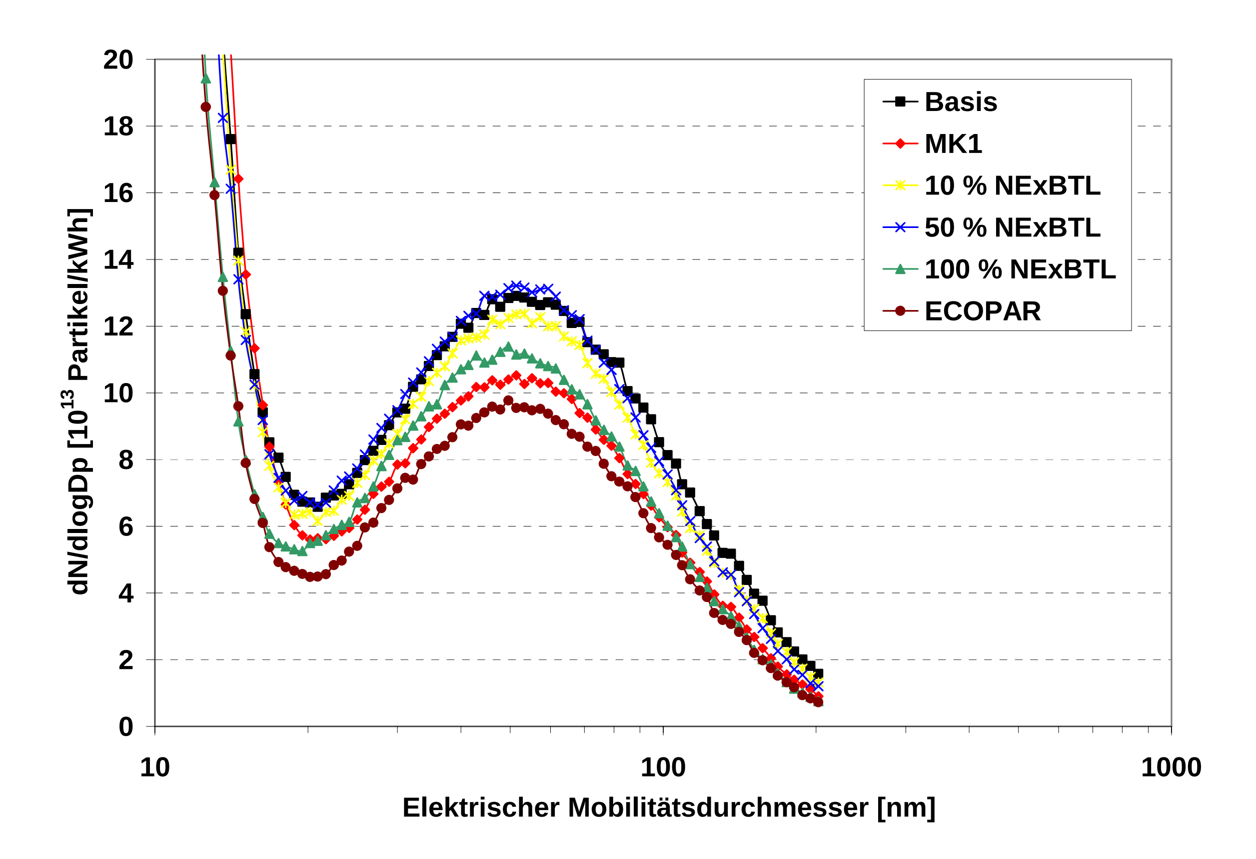


Abbildung 55 Ausschnittvergrößerung der Akkumulationsmode für die verschiedenen Dieselkraftstoffe.

In Abbildung 56 sind die Ergebnisse der Rußkonzentrationsmessungen mit PASS im ESC mit den verschiedenen Dieselkraftstoffen (ohne ECOPAR) dargestellt. Es sind wieder allgemein die Beschleunigungspeaks, verursacht durch das „Turboloch“ und die verwendete Wasserbremse, zu erkennen. Die Beimischung von 10 % hydriertem Biodiesel zum Basiskraftstoff zeigt das höchste Rußemissionsniveau. Die Beimischung von 50 % hydriertem Biodiesel senkt das Rußemissionsniveau in den meisten Stufen auf das Basiskraftstoffemissionsniveau. Die niedrigsten Rußemissionen zeigen der reine hydrierte Biodiesel (NExBTL) sowie der MK1-Dieselkraftstoff.

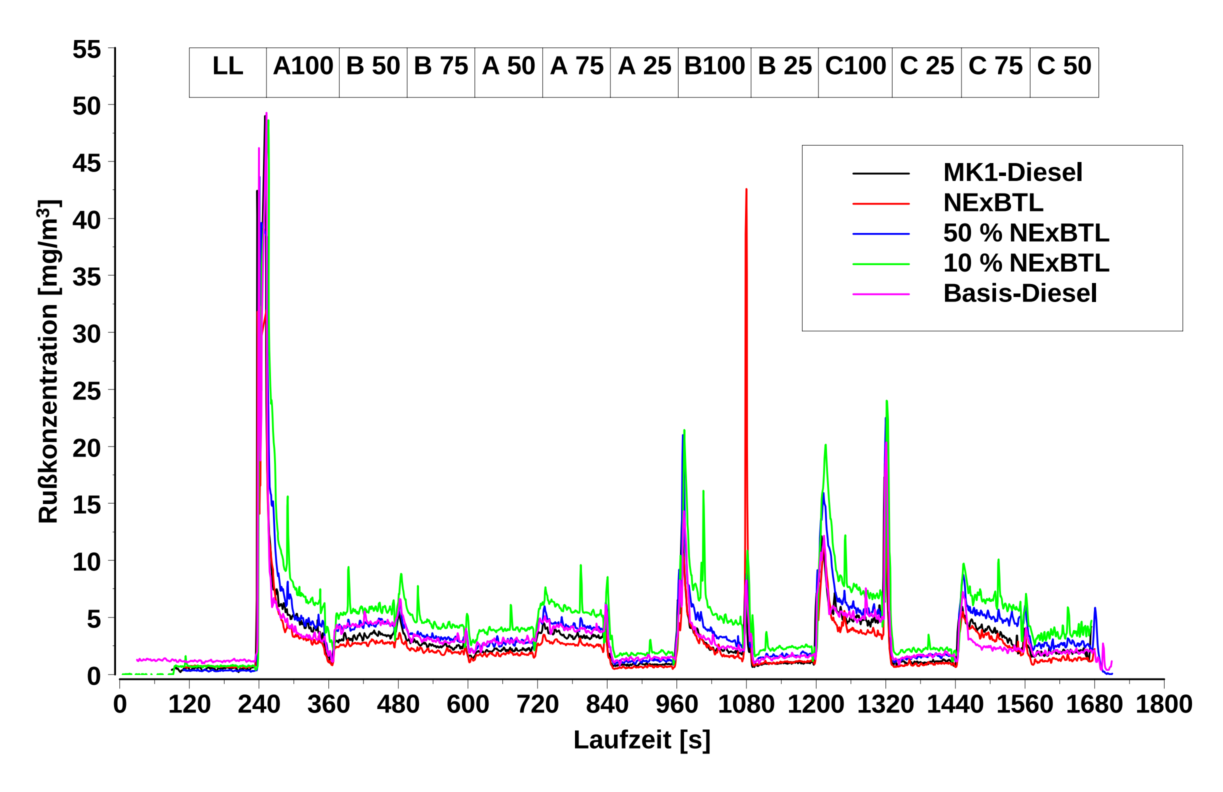


Abbildung 56 Ergebnisse der Rußkonzentrationsmessungen mit PASS im ESC bei den verschiedenen Dieselkraftstoffen.

Durch die Verwendung von MK1-Dieselkraftstoff sowie NExBTL kann die Gesamtpartikelemission um über 30 % reduziert werden. Aufgrund der mangelnden Verfügbarkeit (Produktionsstätten) des hydrierten Biodiesels ist zur Zeit eine breite Verwendung fraglich. Eine Bemischung zum Tankstellendiesel (von z. B. 10%) ist möglich, diese zeigt jedoch keine Reduktion der Gesamtpartikelemission. Denkbar wäre die Verwendung des hydrierten Biodiesels, z. B. bei kommunalen Verkehrsbetrieben, um die innerstädtischen Partikelemissionen zu reduzieren.

8.3.2. Einfluss verschiedener Motorenöle

An einem EuroII-Motor (MAN-D2866-LF30/31, 11,97 l, 291kW) wurden 3 Motorenöle mit unterschiedlichem aus dem Additivbestandteilen gebildeten Ascheanteil (aschefrei, aschearm und Standard) untersucht sowie ein Versuch mit einer Beimischung von 1 % Motorenöl zum Kraftstoff unternommen [97]. Durch den normalen Motorbetrieb können bis zu 0,5 % Motorenöl in den Dieselkraftstoff gelangen. Einen Überblick über die durchgeführten Versuche gibt Tabelle 9.

Versuch	Motorenöl	Ölzusatz zum DK
1	Fuchs AF	-
2	Shell M 1523	-
3	Shell Rimula Ultra	-
4	Fuchs AF	1 % Shell Rimula Ultra

Tabelle 9 Übersicht der durchgeführten Versuche.

Es wurden Messungen im ESC mit SMPS (8 min ESC) und PASS durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war die Untersuchung des Einflusses von Aschebildnern im Motorenöl auf die Bildung/Größe der Nukleationsmode sowie die Ruß-konzentration. Die Spezifikationen der verwendeten Motorenöle sind in Tabelle 10 aufgeführt. Das Shell Rimula Ultra Motorenöl war bis Mitte 2004 als Standardöl im Motorenversuch in Verwendung.

			Ca	Zn	P	S
Shell	Rimula Ultra	Standard	0,51	0,11	0,10	0,3
Shell	M1523	Aschearm	0,12	0,02	0,02	0,06
Fuchs	FES 0553 AF	Aschefrei	0	0	0,05	0,125

Tabelle 10 Spezifikationen der verwendeten Motorenöle (Konzentration in %w).

Der Ölverbrauch der verwendeten Motorenöle wurde durch eine Differenzwägung des abgelassenen Öls nach 20 h Volllast bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 11.

	[g/h]	[g/kWh]
Shell Rimula	59,3	0.19
Shell M1523	56.6	0.19
Fuchs FES 0553 AF	46,0	0.15

Tabelle 11 Ermittelte Ölverbräuche bei Volllast.

Das Fuchs FES 0553 AF-Öl zeigt einem 21 % niedrigeren Ölverbrauch gegenüber dem Basisöl (Shell Rimula).

Die Verdünnung und Probennahme des Abgases für das SMPS und PASS erfolgte mittels einer DEKATI-Ejektor-Verdünnungsstufe. Das Verdünnungs-verhältnis sollte dabei bauartbedingt (kritische Düse) konstant sein (vgl. 3.4.2). Es

gibt jedoch einen Einfluss des Vordruckes auf das Verdünnungsverhältnis. Um das genaue Verdünnungsverhältnis zu bestimmen, wurde der CO_2-Anteil im Abgas roh bzw. verdünnt mittels SESAM (FTIR-Abgasanalysator) während eines ESC-Tests bestimmt. Das Ergebnis zeigt Abbildung 57.

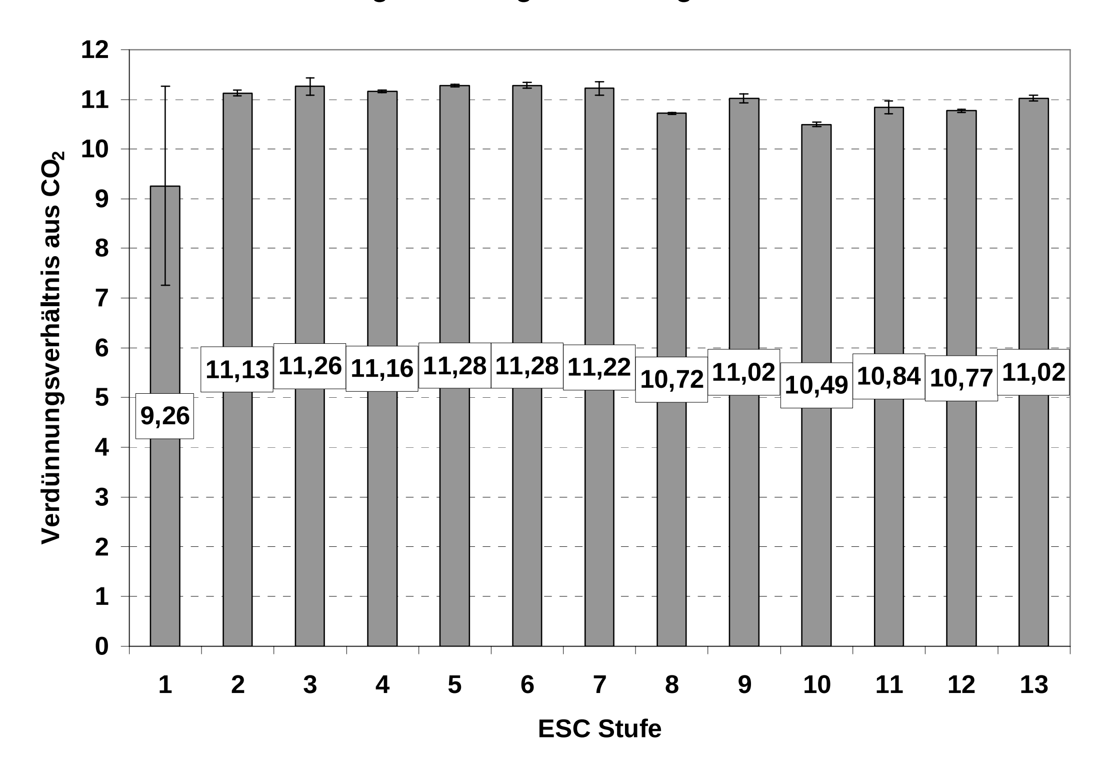


Abbildung 57 Verdünnungsverhältnis DEKATI Verdünnungsstufe aus der CO_2-Konzentration roh/verdünnt im ESC.

Das berechnete Verdünnungsverhältnis (Mittelwert aus 3 Messungen) lag mit Ausnahme des Leerlaufs (9,3) zwischen 1:10.5 und 1:11,3 und zeigt damit nur geringe Abweichungen.

Die Abbildung 58 und Abbildung 59 (Ausschnittvergrößerung der Akkumulationsmode) zeigen die mittels SMPS bestimmten Partikelanzahlgrößenverteilungen im ESC.

Zwischen dem aschefreien Fuchsöl und dem aschearmen Shellöl konnte kein ausgeprägter Unterschied festgestellt werden. Beide zeigen keine Nukleationsmode und das Maximum der Akkumulationsmode ist beim aschearmen Öl etwa 15 % höher. Beim Standardmotorenöl ist eine ausgeprägte Nukleationsmode zu erkennen und das Maximum der Akkumulationsmode liegt zwischen dem des aschefreien und des aschearmen Motorenöls.

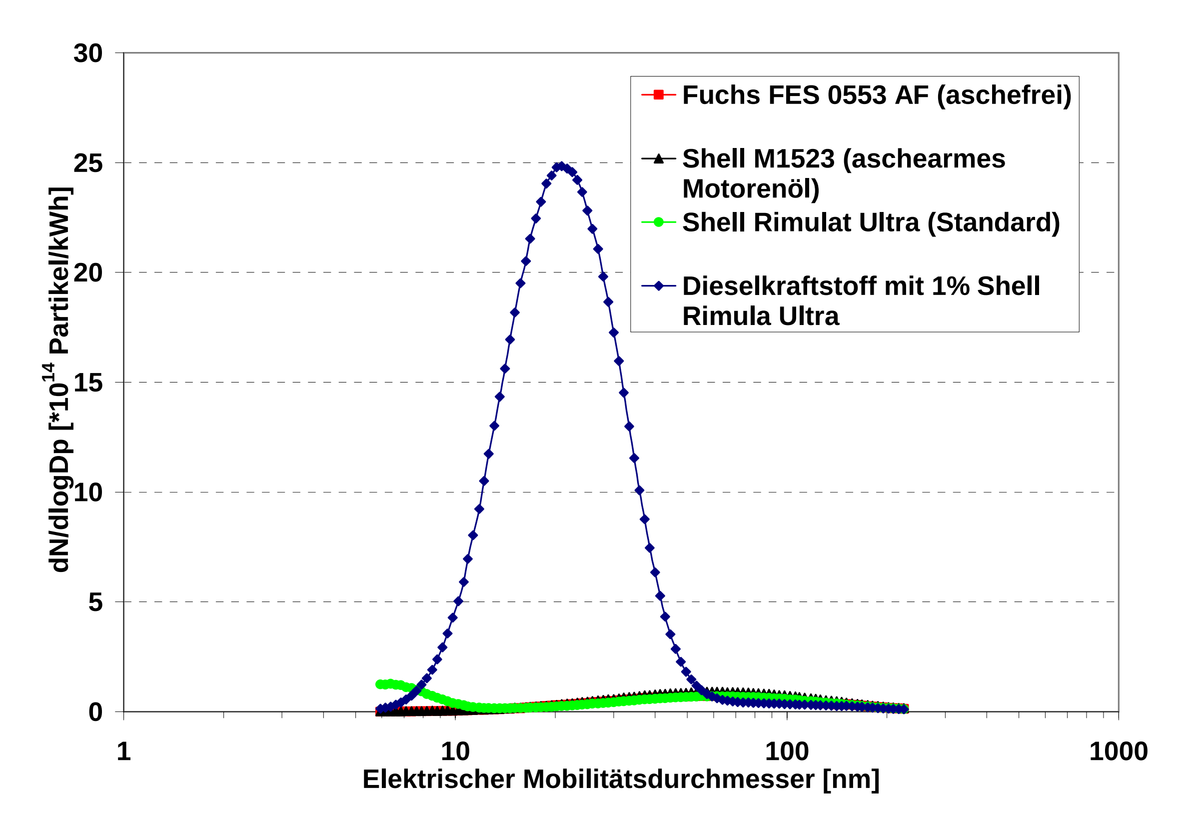


Abbildung 58 Anzahlbezogene Partikelgrößenverteilungen bei verschiedenen Motorenölen im ESC gemessen mit SMPS.

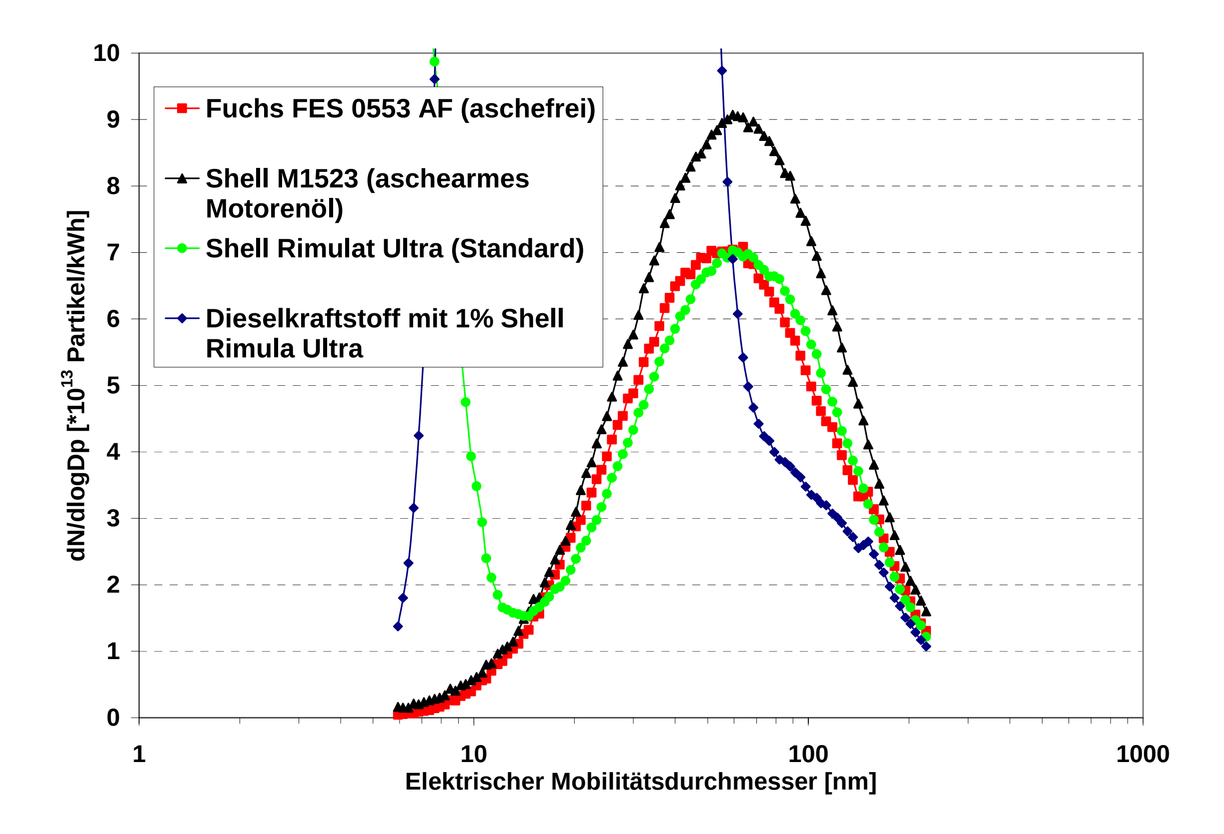


Abbildung 59 Anzahlbezogene Partikelgrößenverteilungen bei verschiedenen Motorenölen im ESC gemessen mit SMPS (Ausschnittvergrößerung).

Der Versuch mit 1 % Motorenöl im Kraftstoff zeigt eine völlig andere Verteilung. Hier ist eine Überlagerung der Nukleationsmode mit der Akkumulationsmode festzustellen. Das Maximum dieses Modes ist etwa 20-mal höher als das der anderen Verteilungen.

In Abbildung 60 sind die mittels PASS gemessenen Rußkonzentrationen im ESC bei den verschiedenen Motorenölen sowie der Beimischung von Motorenöl zum Kraftstoff zu erkennen. Die 3 verwendeten Motorenöle zeigen keinen großen Unterschied hinsichtlich ihrer Rußemission. Die Emissionen liegen hier, je nach Lastpunkt, zwischen 3 mg/m³ und 18 mg/m³. Die Bemischung von 1 % Motorenöl zum Dieselkraftstoff zeigt überraschenderweise eine bis zu 30 % niedrigere Rußemission (Dotierung mit Ca senkt Rußemission: siehe Disskusion 8.3.4).

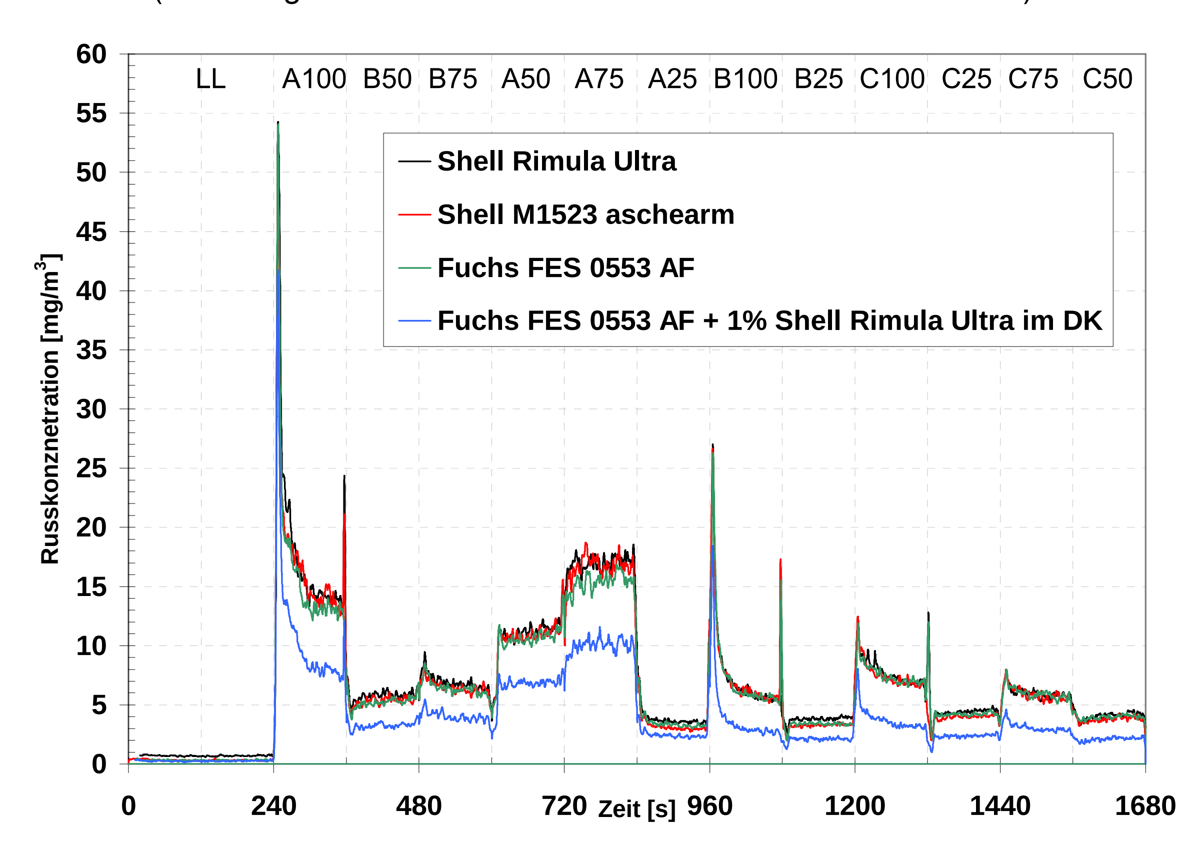


Abbildung 60 Rußkonzentration im ESC bei verschiedenen Motorenölen gemessen mit PASS.

Hier liegt die Emission, je nach Laststufe, zwischen 2 mg/m³ und 15 mg/m³. Dies deckt sich mit den Schwärzungszahlmessungen (SZ), die in Abbildung 61 dargestellt sind.

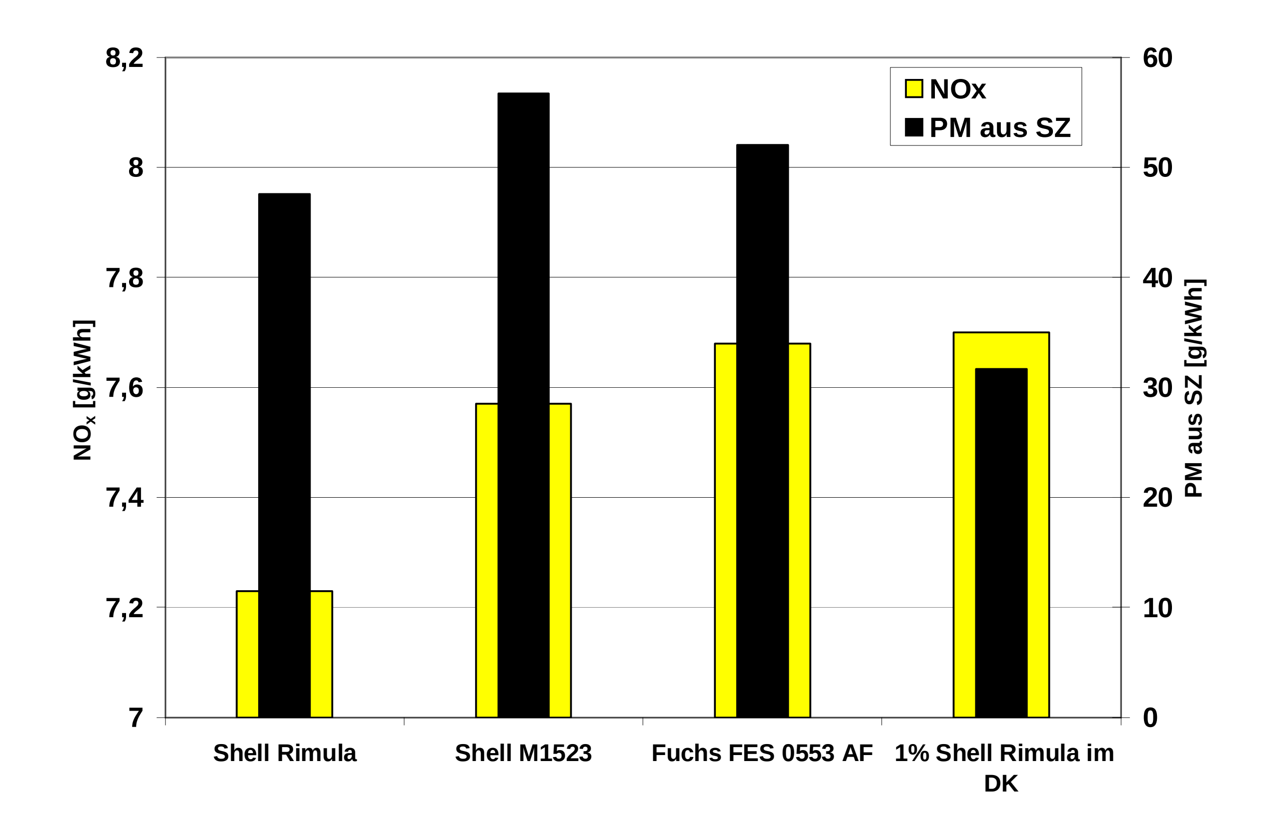


Abbildung 61 ESC-Ergebnisse der Rauch- (SZ) und NO_x-Messungen bei den verschiedenen Motorenölen.

8.3.3. Einfluss verschiedener Betriebsstoffe sowie eines Oxidationskatalysators

Es wurde der Einfluss von 2 verschiedenen Dieselkraftstoffen (schwefelarm 50 ppm S und schwefelfrei <10 ppm S) und 2 verschiedenen Motorenölen (Basisöl und aschefreies Öl) auf die Partikelanzahlgrößenverteilung im ESC untersucht. Die Messungen erfolgten mit und ohne Oxidationskatalysator (Träger Oberland-Mangold Typ WF, Beschichtung Umicore 40g Pt/ft^3, 200 cpsi, 3,85 l). Verwendet wurde ein EuroIV-Versuchsmotor (MAN-D0836-LF, 6,9 l, 228 kW) mit Emissionen von weniger als 3,5 g/kWh NO_x und 0,03 g/kWh PM im ESC.

Bezeichnung		< 10 ppm S DK	50 ppm S DK
Kraftstoffsorte		Schwefelfreier Dieselkraftstoff	Schwefelarmer Dieselkraftstoff
Dichte$_{15°C}$	[g/ml]	0,838	0,826
Viskosität$_{40°C}$	[mm^2s^{-1}]	3,61	2,5
Schwefelgehalt	[mg/kg]	4	39
Siedebeginn	[°C]	227	172
Siedeende	[°C]	356	369
Gesamt-Aromatengehalt	[%]	17,7	19,9
Cetanindex	[-]	57,7	55

Tabelle 12 Spezifikationen der verwendeten Dieselkraftstoffe.

Die Bestimmung der Partikelanzahlgrößenverteilung im ESC erfolgte mittels SMPS im erweiterten 8-min-Zyklus (Stufenzeit von 2 min auf 8 min ausgedehnt). Hierbei erfolgte parallel die Bestimmung der Rußkonzentration mittels PASS. Verwendet wurde hierfür, im Gegensatz zu den anderen Messungen in dieser Arbeit, ein Vorläufer-Versuchsmessgerät der TU München. Spezifikationen des verwendeten PASS-Gerätes und einzelne Ergebnisse der PASS-Messungen sind in [24] beschrieben. Die Spezifikationen der verwendeten Dieselkraftstoffe und Motorenöle zeigen Tabelle 12 und Tabelle 13. Das aschearme Shell-M1523-Motorenöl wird überwiegend für Gasmotoren verwendet und war nicht für den Dauereinsatz in Dieselmotoren freigegeben. Das Shell-Myrina-TX-Motorenöl ist als Basisöl im Motorenversuch weit verbreitet.

			Ca	Zn	P	S
Shell	Myrina TX	Basisöl	0,47	0,09	0,08	0,21
Shell	M1523	aschearm	0,12	0,02	0,02	0,06

Tabelle 13 Additivspezifikationen der verwendeten Motorenöle (Konzentration in Gewichtsprozent).

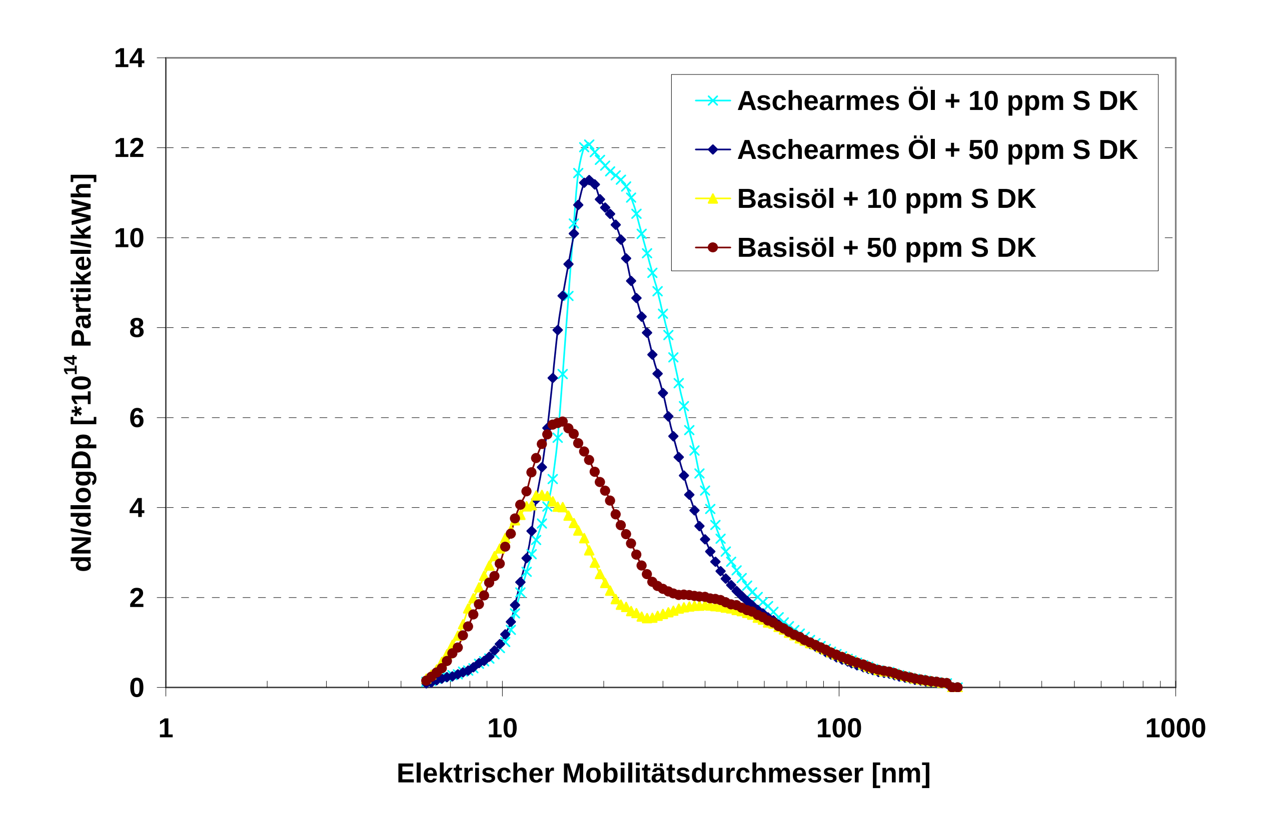


Abbildung 62 Partikelanzahlgrößenverteilungsmessung (Rohgas) bestimmt mittels SMPS. ESC-Summenergebnis für die verschiedenen Betriebsstoffe ohne Oxidationskatalysator.

In Abbildung 62 ist die gewichtete, leistungskorrigierte ESC-Summenpartikelanzahlverteilung für die verschiedenen Betriebstoffe bei der Messung ohne Oxidationskatalysator zu sehen. Man findet bei allen 4 Kurven eine stark ausgeprägte Nukleationsmode mit einem Maximum bei 15 nm. Das Maximum der Akkumulationsmode liegt bei 40 nm. Die stark ausgeprägte Nukleationsmode überlagert die linke Flanke der Akkumulationsmode.

Am stärksten ausgeprägt ist die Nukleationsmode bei dem schwefelarmen Dieselkraftstoff (50 ppm S DK) sowohl beim aschearmen Motorenöl als auch beim Basisöl. Für den schwefelfreien Dieselkraftstoff (<10 ppm S DK) verringert sich das Maximum der Nukleationsmode um ca. 30 %. Das Maximum der Akkumulationsmode ist beim aschearmen Motorenöl und dem schwefelfreien Dieselkraftstoff etwa 10 % höher als bei den anderen Betriebsstoffen.

In Abbildung 63 sind die Stufenmittelwerte der Rußkonzentration (Rohabgas) im ESC bei den verschiedenen Betriebsstoffen ohne Oxidationskatalysator zu sehen.

Die Rußemission liegt, mit Ausnahme der beiden Volllastpunkte B 100 % und C 100 %, zwischen 2,5 mg/m^3 und 4,5 mg/m^3: Bei Drehzahl B 100 % liegen die Emissionen zwischen 4,5 mg/m^3 und 6 mg/m^3, bei Drehzahl C 100 % zwischen 8 mg/m^3 und 11 mg/m^3.

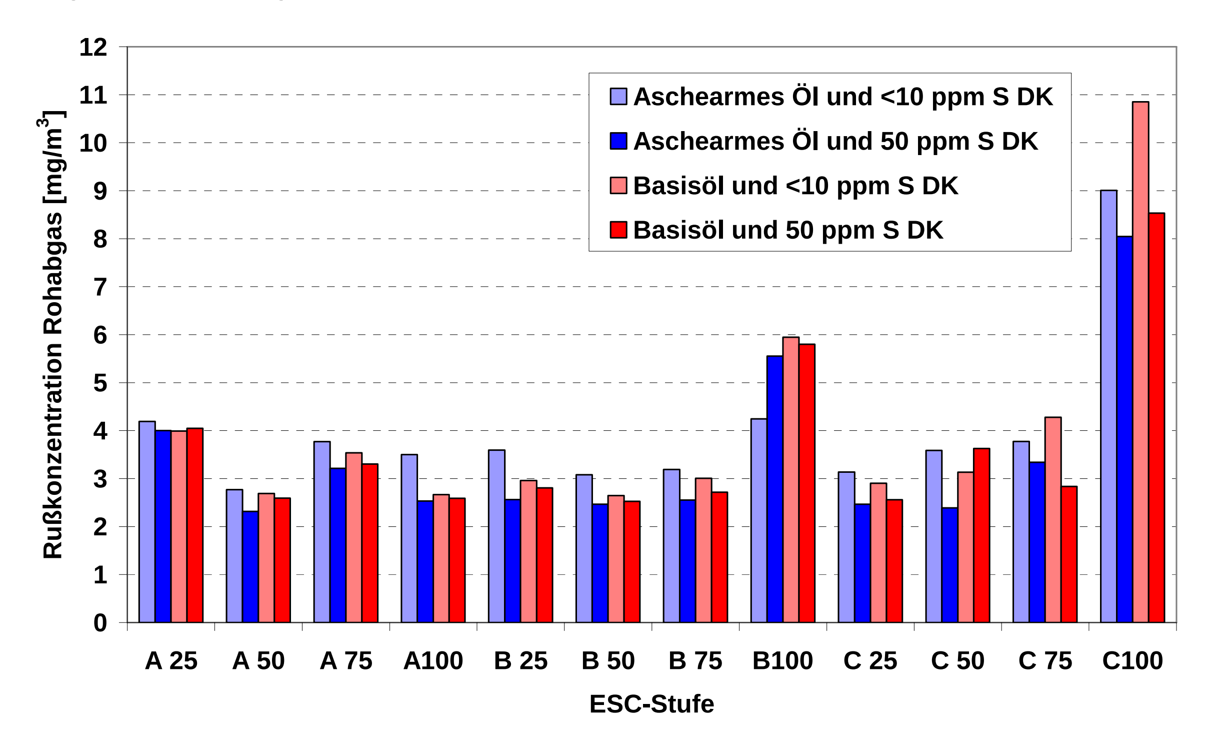


Abbildung 63 Rußkonzentrationsmessung mittels PASS im ESC bei den verschiedenen Betriebsstoffen Stufenmittelwerte ohne Oxidationskatalysator.

Die hohe Rußemission bei Punkt C 100 wird, wie bereits früher erläutert, durch ein verzögertes Anlaufen des Turboladers („Turboloch") bei der Beschleunigung aus dem Leerlauf heraus verursacht, sowie verzögerte Regelung der verwendeten Wasserbremse.

Um eine bessere Vergleichbarkeit der Rußkonzentrationsmessungen mit den einzelnen Betriebsstoffen zu erreichen, sind in Abbildung 66 die aus den einzelnen Rußkonzentrationen berechneten ESC-Summenergebnisse dargestellt.

In Abbildung 64 ist die mittels SMPS bestimmte ESC-Summenpartikelanzahlgrößenverteilung für die verschiedenen Betriebsstoffe nach dem Oxidationskatalysator dargestellt.

Das Maximum der Nukleationsmode liegt hier zwischen 10 nm und 13 nm. Das Maximum der Nukleationsmode bei schwefelarmen Dieselkraftstoff und dem

aschearmen Motorenöl ist 30% über dem Maximum bei Verwendung von schwefelfreien Dieselkraftstoff. Das Maximum der Akkumulationsmode ist 15 % höher.

Beim Basismotorenöl liegt das Maximum der Nukleationsmode beim schwefelarmen Dieselkraftstoff 60 % über dem des schwefelfreien Dieselkraftstoffes. Das Maximum der Akkumulationsmode beim schwefelarmen Dieselkraftstoff ist 15 % über dem Maximum beim schwefelfreien Dieselkraftstoff.

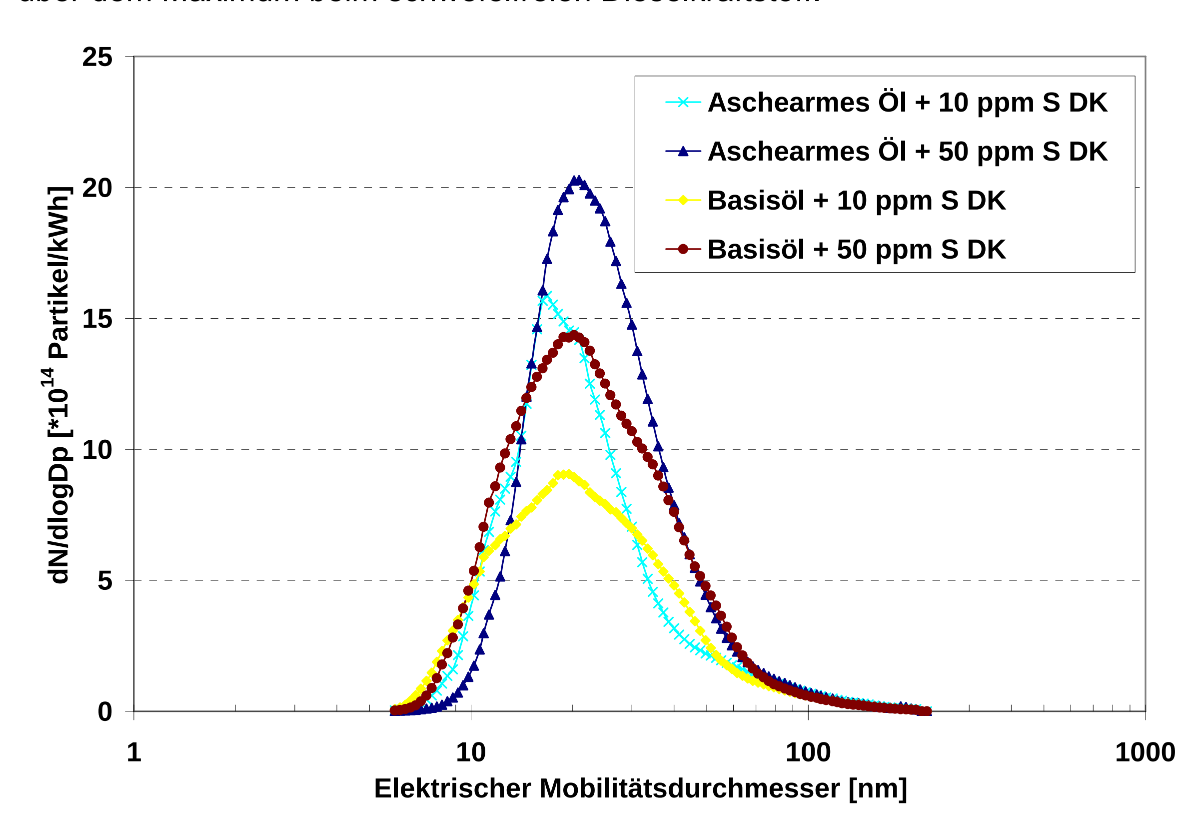


Abbildung 64 Partikelanzahlgrößenverteilung (Rohabgas) bestimmt mittels SMPS für die verschiedenen Betriebstoffe. ESC-Summenergebnis mit Oxidationskatalysator.

In Abbildung 65 sind die ESC-Stufenmittelwerte der Rußkonzentrationsmessung (umgerechnet auf Rohabgaskonzentration), bestimmt mittels PASS bei den verschiedenen Betriebsstoffen, bei der Messung nach dem Oxidationskatalysator dargestellt. Die Stufenmittelwerte liegen, mit Ausnahme der beiden Volllastdrehzahlpunkte B und C, zwischen 1,8 mg/m^3 und 4,2 mg/m^3. Bei Drehzahl B 100 % Last zwischen 3,9 mg/m^3 und 4,7 mg/m^3. Bei Drehzahl C Volllast treten die

höchsten Rußemissionen im ESC auf, sie liegen hier zwischen 6,7 mg/m^3 und 7,7 mg/m^3.

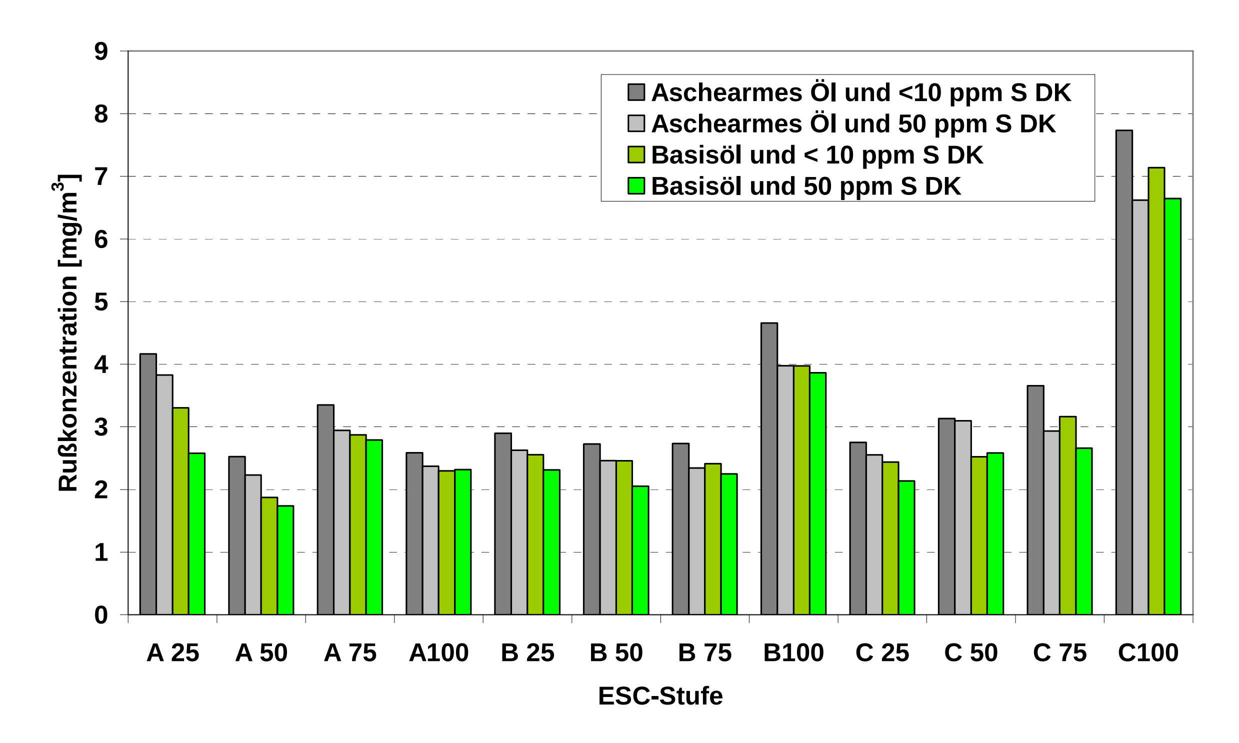


Abbildung 65 Rußkonzentrationsmessung im ESC mittels PASS bei den verschiedenen Betriebsstoffen, Stufenmittelwerte mit Oxidationskatalysator.

Die Stufenmittelwerte aus Abbildung 63 und Abbildung 65 sind zur besseren Vergleichbarkeit in Abbildung 66 als ESC-Zyklusergebnisse zusammengefasst.
Dort sind die aus den einzelnen ESC-Stufenmittelwerten der Rußkonzentrationen berechneten, gewichteten und leistungskorrigierten Summenwerte für die verschiedenen Betriebsstoffe mit und ohne Oxidationskatalysator dargestellt. Hierzu wurde aus den einzelnen Stufenmittelwerten in mg/m^3 mit der Abgasdichte von 1,29 kg/m^3 ein Wert in ppm (mg/kg) berechnet. Die weitere Umrechnung erfolgte entsprechend den Berechnungsvorschriften für die limitierten Abgaskomponenten (NO_x, HC, CO) [4].

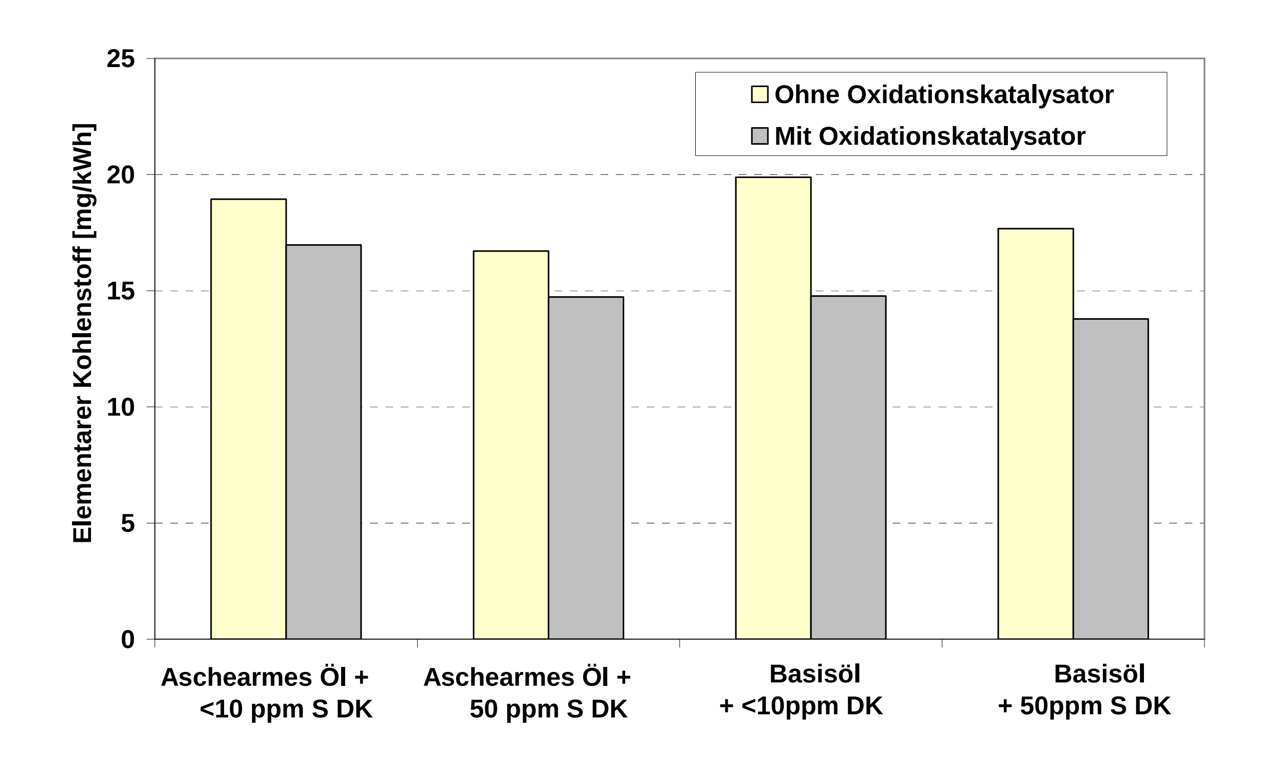


Abbildung 66 EC-Zyklusergebnisse für die verschiedenen Betriebsstoffe berechnet aus den PASS-Rußkonzentrationswerten.

Durch den Einsatz des Oxidationskatalysators wird eine Reduktion des elementaren Kohlenstoffanteils zwischen 7 % und 20 % für das Basisöl mit dem schwefelfreien Dieselkraftstoff erreicht. Es ist bekannt, dass an Oxidationskatalysatoren auch teilweise Rußpartikel abgeschieden und von dort gebildetem NO_2 oxidiert werden können [79].

8.3.4. Diskussion: Einfluß verschiedener Betriebsstoffe auf das Emissionsverhalten

In 8.3.1 wurde der Einfluss verschiedener Dieselkraftstoffe auf das Emissionsverhalten untersucht. Die Reduzierung der PM-Emissionen beim hydrierten Biodiesel, dem schwedischem ECOPAR sowie dem MK1-Kraftstoff ist auf deren geringe Aromatengehalte von 0,02 %, <1 % und 5,4 % im Vergleich zu 24,9 % beim verwendeten Basiskraftstoff zurückzuführen.

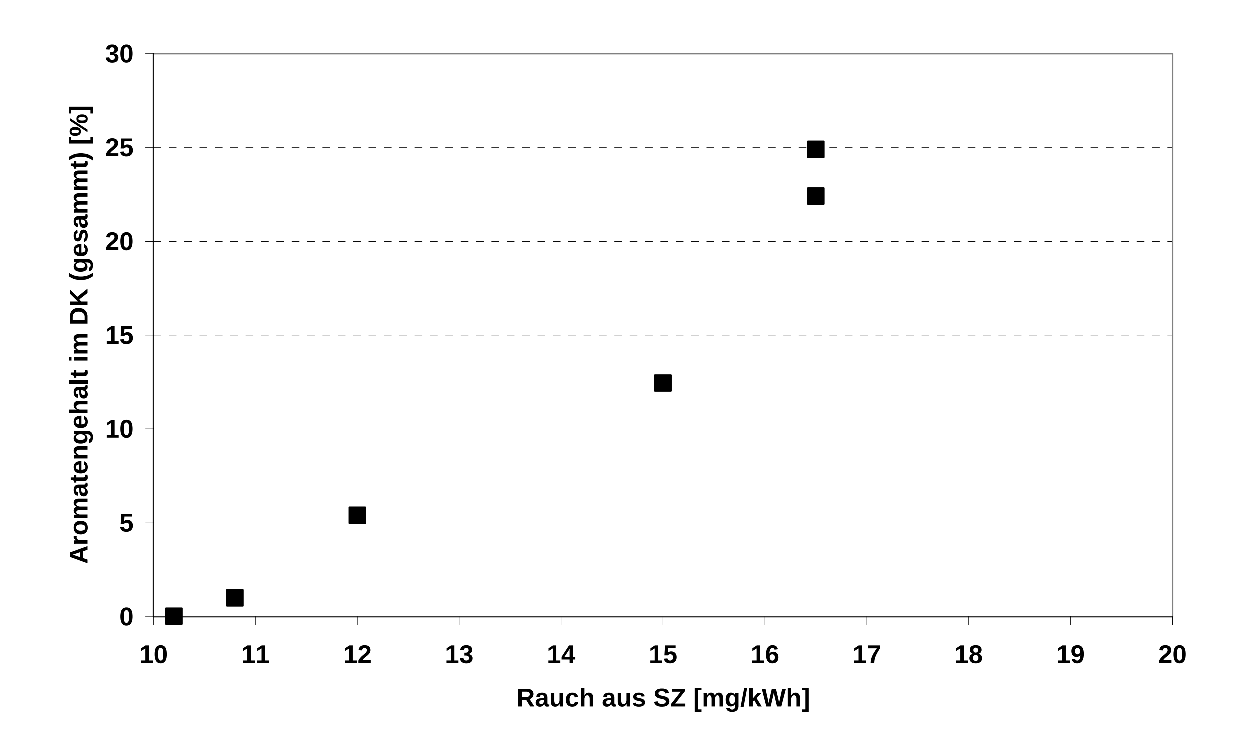


Abbildung 67 Abhängigkeit des Gesamtaromatengehaltes in verschiedenen Dieselkraftstoffen als Funktion der Rauchemission im ESC (Berechnet aus der Schwärzungszahl).

In Abbildung 67 ist die Rauchemission (SZ) im ESC für die in 8.3.1 untersuchten Dieselkraftstoffe (und Mischungen) in Abhängigkeit von den jeweiligen Gesamtaromatengehalt aufgetragen. Man erkennt deutlich die nahezu lineare Abhängigkeit. Mit zunehmendem Aromatengehalt steigt die Schwärzungszahl sowie die mittels PASS bestimmte Rußemission (Abbildung 56). Wie in 2.5.3 beschrieben sind aromatische Kohlenwasserstoffe wichtige Zwischenstufen bei der Bildung von Rußpartikeln. So spaltet sich bei der difusionskontrollierten Rußbildung Wasserstoff von den Aromaten ab und wandert zur Flammenfront. Die zurückbleibenden aromatischen Kohlenstoffgerüste wandern weniger schnell, werden entsprechend nicht vollständig verbrannt und können sich zu Kohlenstoffclustern zusammenlagern. In Folge können sich daraus Rußprimärpartikel bilden. Auch bei der Acetylenthypothese kann ein höherer Aromatengehalt im Kraftstoff die Rußbildung fördern. Die durch die Oxidation von aliphatischen Kohlenwasserstoffen gebildeten Radikale und Acetylenmoleküle können sich an bereits vorhandenen Aromaten anlagern und damit die Ausbildung von Rußvorläufern

fördern. Die Aromaten dienen damit quasi als „Kondensationskerne“ für die Rußbildung.

Der Einfluss des Aromatengehaltes der untersuchten Dieselkraftstoffe auf das Emissionsverhalten darf selbstverständlich nicht isoliert betrachtet werden. Es gibt eine Reihe von Kraftstoffparametern, die das Emissionsverhalten bestimmen (Anteil an Polyaromaten, Dichte, Schwefelgehalt, Heizwert, Siedeverlauf, Viskosität, Cetanzahl, …).

Bei hydriertem Biodiesel verringerte sich der Zündverzug aufgrund der hohen Cetanzahl um etwa 1° KW. Dadurch konnte eine effektivere Verbrennung (geringere Spitzentemperaturen) erreicht werden, was die NO_x-Emissionen veringerte. Durch den hohen Wasserstoffanteil ist es auch möglich, dass sich mehr Wasserdampf im Brennraum bildet. Dieser senkt ebenfalls die Verbrennungstemperatur aufgrund seiner hohen spezifischen Wärmekapazität (ähnlicher Effekt wie bei der AGR).

Durch die Reduzierung der NO_x-Emission um 10 % beim hydrierten Biodiesel wäre es möglich, diese wieder durch motorische Maßnahmen (z. B. Verschiebung der Haupteinspritzung) etwas anzuheben. Dies würde zu einer Verbesserung des Kraftstoffverbrauches führen.

Der Einfluß verschiedener Motorenöle auf das Emissionsverhaltens eines Dieselmotors wurde in Kapitel 8.3.2 untersucht. Der Einfluss der verschiedenen Motorenöle auf die Partikelgrößenverteilung ist gering. Im Akkumulationsmode liegt das Maximum beim aschearmen Motorenöl etwa 15 % über dem der beiden anderen Öle. Das aschefreie und das aschearme Öl zeigen im untersuchten Messbereich keine Nukleationsmode, während beim Standardmotorenöl eine Nukleationsmode zu erkennen ist. Leider war der Messbereich im verwendeten Aufbau nicht geeignet, die Nukleationsmode komplett zu erfassen.

Die Bildung der Nukleationsmode beim Standardmotorenöl kann durch die etwa 5-mal höheren Konzentration an Aschebildnern (Ca, Zn) im Öl verursacht werden, die in diesem Fall als Kondensationskerne dienen können, an denen sich Kohlenwasserstoffe anlagern (heterogene Nukleation) [21].

Durch den Zusatz von 1 % Motorenöl zum Dieselkraftstoff ändert sich die Verteilung sehr stark. Es ist eine starke Überlagerung einer ausgeprägten

Nukleationsmode über die Akkumulationsmode zu erkennen. Das Maximum dieser Moden ist etwa 20-mal höher. Diese Verteilung wird durch durch eine Kondensation des hohen Anteils an unverbrannten längerkettigen Kohlenwasserstoffen aus dem Motorenöl verursacht. Die Rußemission liegt hier um etwa 30 % unter den anderen Werten.
Die Erklärung ist die katalytische Verbesserung der Rußoxidation im Brennraum durch die Öladditivbestandteile (z.B. Ca). So fand Neeft [98] eine Reaktivitätssteigerung um das 3-5-fache bei Verwendung von Alkali-/Erdalkalimetallen als Dieselkraftstoffzusätze. Da jedoch bei längerer Laufzeit eine Düsenverschmutzung zu erwarten ist, dürfte der beobachtete Effekt nur kurzzeitig zu einer Absenkung der Rußemission führen.

In 8.3.3 wurde der Einfluss verschiedener Betriebsstoffe in Kombination mit einem Oxidationskatalysator untersucht.
Die Nukleationsmode besteht, wie bereits erläutert, überwiegend aus Kohlenwasserstofftröpfchen. Selbst beim aschearmen Motorenöl sind genug Kondensationskerne aus Aschepartikeln vorhanden, um zur heterogenen Nukleation und damit zur Bildung der Nukleationsmode zu führen. Der Kraftstoffschwefelanteil zeigt hier nur einen geringen Einfluss auf die Höhe der Nukleationsmode, da ohne Oxidationskatalysator nur etwa 2 % des Schwefeldioxides zur kondensierbaren Schwefelsäure oxidiert wird.
Durch den Einsatz des Oxidationskatalysators können bis zu 80 % des gebildeten Schwefeldioxides zu Schwefelsäure umgewandelt werden. Es ist ein starker Einfluss des Kraftstoffschwefelgehaltes auf die Höhe der Nukleationsmode zu erkennen. Diese nimmt mit höherem Kraftstoffschwefelgehalt (von 4 auf 39 ppm S) zu. Die gebildete Schwefelsäure kondensiert hierbei auf den Ölaschepartikeln und führt zur Bildung einer Nukleationsmode. Maricq et. al [99] fanden bei Messungen im Abgasstrang von leichten Nfz-Dieselfahrzeugen ohne Einsatz eines Oxidationskatalysators keinen Einfluss des Kraftstoffschwefelgehalt (4 ppm oder 350 ppm) auf die Partikelgrößenverteilung. Bei Einsatz eines Oxidationskatalysators entdeckten sie bei hohen Abgastemperaturen eine zweite Mode (Nukleationsmode bei 20 nm) in der Partikelgrößenverteilung, die durch Sulfate verursacht wird.

Die etwa 35 % höheren Rußemissionen beim schwefelfreien Dieselkraftstoff im Vergleich zum schwefelarmen Dieselkraftstoff (beim aschearmen Motorenöl) könnten durch einen verminderten Motorenverschleißschutz mit einer geringeren Menge an Additiven verursacht werden. Dies könnte zu einer erhöhten Rußemission führen. Bei schwefelfreien Dieselkraftstoffen können durch den stark reduzierten Schwefelanteil Schäden an den Einspritzaggregaten auftreten. Auch der Verschleiß dieser Systeme ist erhöht. Dies muss durch besondere Additive ausgeglichen werden [100].

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen konnte im Gegensatz zu den Untersuchungen in Kapitel 8.3.3 kein eindeutiger Einfluss des Motorenölascheanteils auf die Höhe der Nukleationsmode festgestellt werden. Es scheinen auch beim aschearmen Motorenöl genug Aschekeime zur Kondensation von Kohlenwasserstoffen bzw. Schwefelsäure zur Verfügung zu stehen.

Gezeigt hat sich aber der Einfluss des Kraftstoffschwefelanteils auf die Höhe der Nukleationsmode bei den Untersuchungen nach Oxidationskatalysator. Ein höherer Kraftstoffschwefelanteil führt zu einer ausgeprägteren Nukleationsmode.

8.4. Charakterisierung verschiedener Abgasnachbehandlungssysteme

8.4.1. Klassische Partikelfiltersysteme

8.4.1.1. Bestimmung der Partikelanzahlgrößenverteilung an einem Siliziumcarbidfilter mit/ohne Additiv

An einem EuroII-Motor (MAN-D2866-LF30/31, 291 kW, 11,97 l) wurde ein SiC-Filtermodul mit integriertem Oxidationskatalysator (22,8 l, 90 cpsi) vermessen. Es wurden die Partikelanzahlgrößenverteilung vor und nach dem System sowie mit und ohne Eisenadditiv (20 ppm Fe $\triangleq$ 345 ml/m^3) im Dieselkraftstoff bestimmt.

Durch den Zusatz der organisch komplexierten Eisenverbindung (Dicyclopentadienyl-Eisen(II), Ferrocen) soll die zur Rußoxidation mit Sauerstoff im Partikelfilter benötigte Temperatur auf 250°C abgesenkt werden. Das Additiv wird dabei dem

Kraftstoff zugemischt. In Abbildung 68 sind die Ergebnisse der Partikelanzahl-größenverteilungsmessungen mittels SMPS im ESC dargestellt. Die Abbildung zeigt die gewichteten und leistungskorrigierten ESC-Summenwerte der Partikel-anzahlkonzentration sowie die Abscheidung. Zur besseren Darstellung ist die linke y-Achse in dieser Abbildung logarithmisch dargestellt.

Die Maxima der Akkumulationsmoden vor und nach dem Filter liegen mit Eisen-additiv etwa 40 % unter dem Maximum der Akkumulationsmode ohne Additiv.

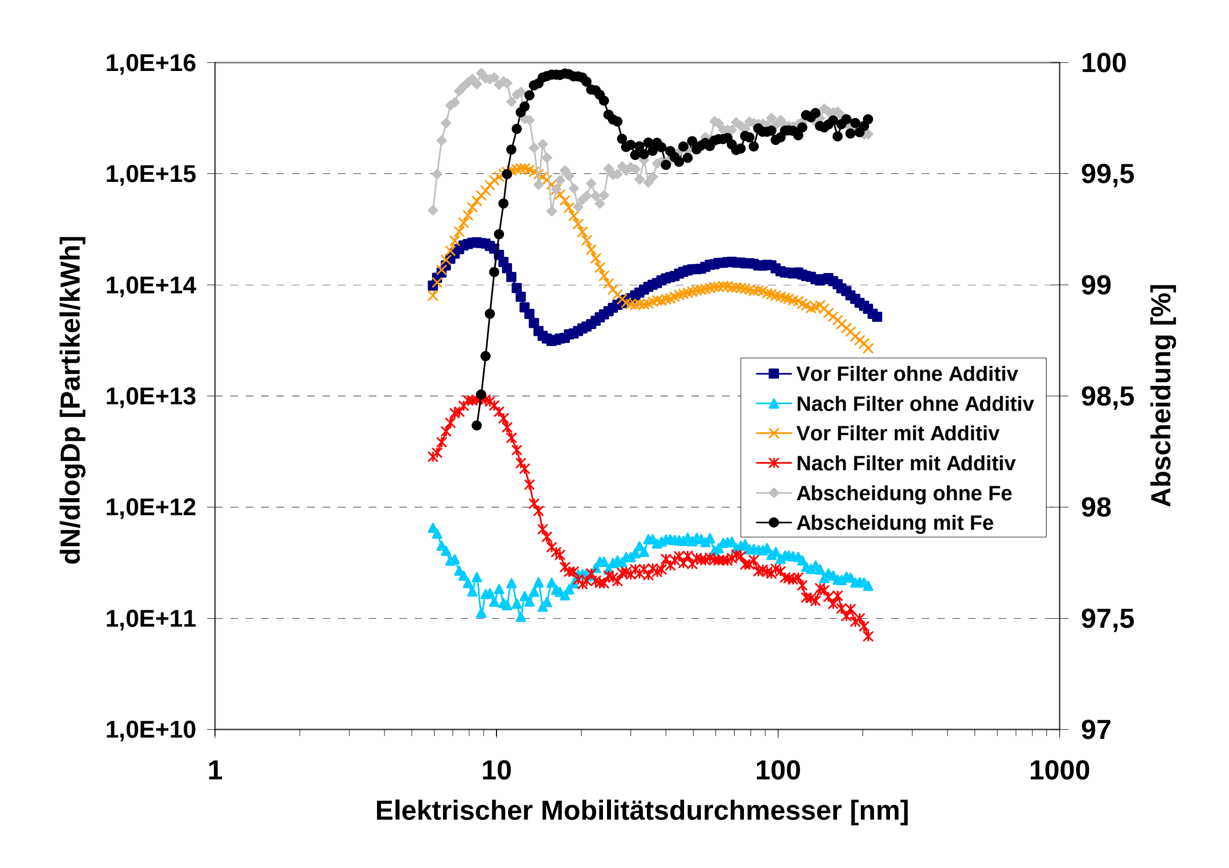


Abbildung 68 Partikelanzahlgrößenverteilung (logarithmische Darstellung) sowie Abscheidung im ESC (Summenwerte) bestimmt mittels SMPS vor/nach und mit/ohne Fe-Additiv.

Das Eisenadditiv fördert schon im Brennraum die Rußoxidation. Die anzahl-bezogene Abscheidung liegt mit und ohne Additivzusatz über 99.5 %. Es ist keine Verbesserung der Abscheidung durch die Zugabe des Additivs festzustellen. Durch den Zusatz des Additivs erhöht sich jedoch die Nukleationsmode um den Faktor 100.

8.4.1.2. Messungen an einem EuroII-Motor mit einem Sintermetallfilter

An einem EuroII-Busmotor (D2866-LUH-21/22, 191/260 kW, 11,97 l) wurde ein unbeschichteter Sintermetallfilter [101, 102] (Fa. HJS) mit einem Voroxidationskatalysator charakterisiert. Der Filter wurde in Kombination mit einem Oxidationskatalysator in einem leeren CRT-Modul verbaut. Der verwendete Dieselkraftstoff (EN 590, ρ = 0,833 g/l) hatte einen Schwefelgehalt von 5 ppm.

Man erkennt in Abbildung 69 den Aufbau eines Sintermetallfilters. Das mit Partikeln beladene Abgas muss durch eine Filterwand aus Sintermetall (Porengröße 15 – 20 µm) strömen, wobei sich die Partikel auf der Filterwand abscheiden.



Abbildung 69 Teilschnitt durch einen Sintermetallfilter mit Filterelement [102]

Ein Foto des real verwendeten Sintermetallfilters zeigt Abbildung 70. Man erkennt deutlich die rußbeladene Außenseite und rußfreie Innenseite des Filters.

Die Ergebnisse für den gravimetrischen Gesamtpartikelumsatz zeigt Abbildung 71. Der Motor konnte durch einen Wechsel des entsprechenden Motorsteuergerätes bei 2 Leistungen (191 und 260 kW) betrieben werden. Die gravimetrischen Gesamtpartikelumsätze liegen im ESC bei 90 - 91 % und im ETC bei 94 %. Der Wert für NO_x lag im ESC und ETC bei 6.9 g/kWh.



Abbildung 70 Aufnahme eines Sintermetallfilters (Fa. HJS).

Der Gegendruck des Systems lag bei 108 mbar (ESC-Drehzahl C, 1295 kg/h Abgas, T_{Abgas} = 370°C). Die mittels SMPS bestimmte partikelanzahlbezogene Größenverteilung im ESC (260 PS) vor und nach dem Filter zeigt Abbildung 72. Dort ist eine nahezu (99.9 %) vollständige Abscheidung der Partikel zu erkennen. Das untersuchte Filtersystem zeichnet sich neben einem moderaten Gegendruck durch eine sehr gute Partikelreduktion aus.

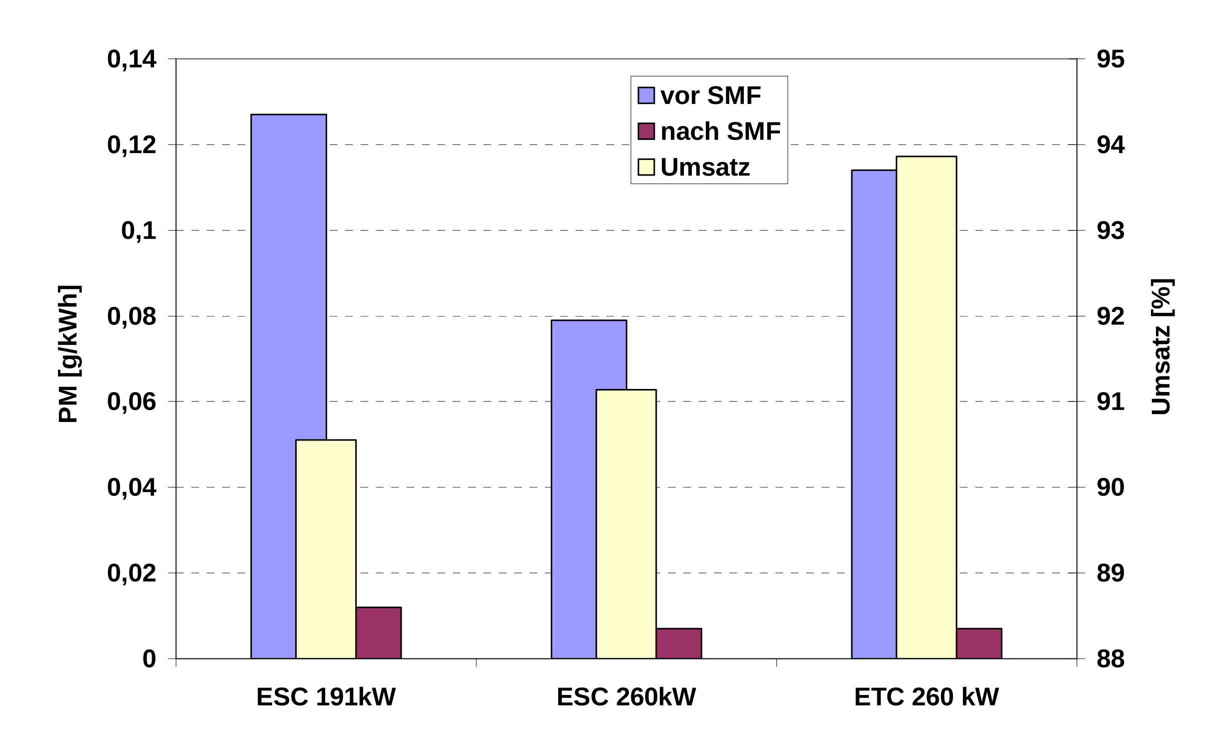


Abbildung 71 Gravimetrische Gesamtpartikelumsätze des SMF Filters.

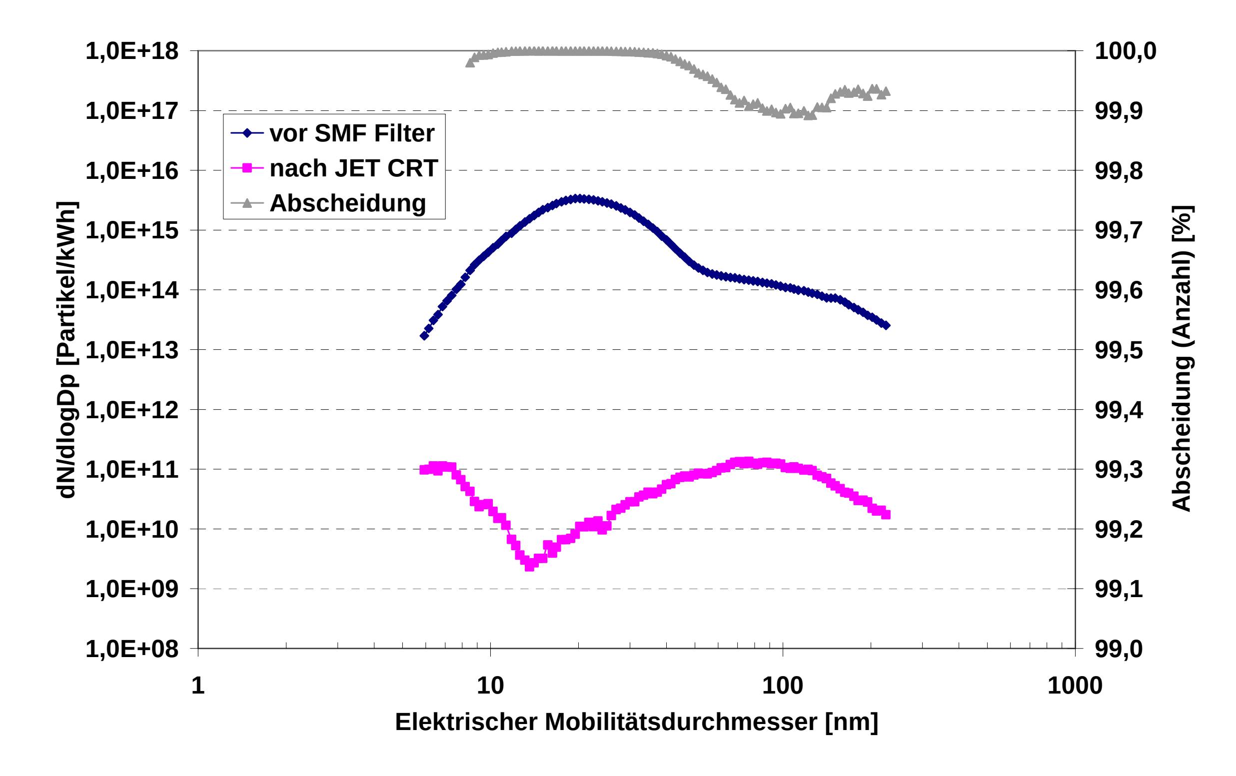


Abbildung 72 Partikelanzahlgrößenverteilung (logarithmische Darstellung) im ESC vor/nach dem Filtersystem sowie Abscheidung.

8.4.1.3. Diskussion der Ergebnisse mit klassischen Partikelfiltern

In 8.4.1.1 wurde der Einfluss eines Additives auf die Partikelgrößenverteilung untersucht. Bei Zugabe von Eisenadditiv zum Dieselkraftstoff konnte sowohl vor als auch nach dem Partikelfilter eine starke Zunahme der Nukleationsmode festgestellt werden. Diese wird durch die gebildeten Eisenoxidpartikel verursacht. Nach dem SiC-Filter ist immer noch eine deutliche Nukleationsmode zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass ein Teil der Eisenoxidpartikel (0,5 %) den Filter passieren kann.

Skillas et al. sowie Burtscher [103, 104] fanden bei Messungen an einem Nutzfahrzeugmotor mit Eisen bzw. Cer-Additiv die Ausbildung einer Nukleationsmode bei Zugabe einer Schwellenmenge von Additiv zum Kraftstoff. Beide vermuten dass die Additivpartikel bereits im Brennraum als Kondensationskerne für Rußpartikel dienen und bei einer Überdosierung eine Nukleationsmode formen können. Burtscher [104] konnte zeigen, dass die Nukleationsmode nicht durch eine thermische Behandlung (Thermodenuder) zu entfernen war, was auf feste Additivpartikel schließen lässt.

Aufgrund des Eisenoxidschlupfes (Fe_2O_3) scheint der untersuchte SiC-Filter für den Einsatz mit Fe-Additiv nicht empfehlenswert. Metalloxidpartikel, die den Filter verlassen können, liegen mit Ihrem aerodynamischen Durchmesser bei etwa 10 nm. In diesem Bereich können sie von Lunge und Bronchien aufgenommen werden. Die gesundheitlichen Aspekte dieser Metalloxidpartikeln sind noch nicht geklärt. Durch Schäden am Partikelfilter (Risse z. B. durch thermischen Stress) können zudem größere Mengen an Additivpartikeln freigesetzt werden.

In 8.4.1.2 wurde ein Sintermetallfilter hinsichtlich seines Partikelreduktionsverhaltens untersucht. Dieser Filter arbeitet nach dem Prinzip der Tiefenfiltration (vgl. 6.2.2). In Abbildung 72 ist bei etwa 100 nm ein schwach ausgeprägtes „Filterloch“ zu erkennen. Dieses kennzeichnet den Übergang von diffusiver zu impaktiver Abscheidung. Gegenüber keramischen Filtern können Sintermetallfilter aufgrund ihres Aufbaues deutlich mehr Asche einspeichern. Dies, in Kombination mit ihrer sehr guten Abscheidung, eröffnet diesen Filtern ein sehr großes Potential für den Einsatz bei zukünftigen Grenzwertstufen.

8.4.2. Offene Partikelfilter (PM-KAT-Systeme)

8.4.2.1. Untersuchung verschiedener Oberland-Mangold-PM-KAT-Systeme

An einem EuroIV-Versuchsmotor (MAN-D0836-LF40-CR) wurden bei einem Oberland-Mangold-PM-KAT-System die Zahl der Abscheidemodule sowie die Länge der Module in einem Wechselschalldämpfergehäuse (vgl. Abbildung 90) variiert. Als Welllage wurde die geprägte BS-Struktur verwendet. Bei der Glattlage kamen Module aus Streckmetall sowie teilweise mit einer Mikrokugelbeschichtung zum Einsatz. Die Daten des verwendeten Motors, der Betriebstoffe und des Voroxidationskatalysators finden sich in Kapitel 8.4.2.3. Es wurden jeweils die gravimetrischen Gesamtpartikelreduktionsraten im ESC und ETC sowie bei zwei Systemen auch die anzahlbezogene Partikelgrößenverteilung im ESC ermittelt. Eine Übersicht der untersuchten Varianten zeigt Tabelle 14. Die Zelligkeit lag bei den Modulen mit Streckmetall bei 200 cpsi und bei der Mikrokugelbeschichtung bei 160 cpsi. Der Abgasgegendruck der PM-KAT-Systeme wurde bei der ESC-Drehzahl C unter Volllast (m_{Abgas} = 1050 kg/h) bestimmt.

Versuch	Anzahl der Elemente in Reihe	Anzahl der Elemente parallel	Ausführung	Abgasgegen-druck	Abscheide-volumen	Raum-geschwindigkeit
	Ø und l = 150 mm			[mbar]	[l]	[10^3/h]
3xOM300	**3**	**2**	**Streckmetall**	**105**	**15,6**	**52**
3xOM150	**3**	**1**	**Streckmetall**	**70**	**7,8**	**104**
2xOM300	**2**	**2**	**Streckmetall**	**169**	**10,4**	**78**
2xOM150	**2**	**1**	**Streckmetall**	**90**	**5,2**	**156**
1xOM150	**1**	**1**	**Streckmetall**	**210**	**2,6**	**313**
3xOM150N	**3**	**1**	**Mikrokugeln**	**101**	**7,8**	**104**

Tabelle 14 Übersicht der untersuchten PM-KAT-Varianten (Ø und Länge der einzelnen Module jeweils 150 mm).

In Abbildung 73 sind die ermittelten gravimetrischen Gesamtpartikelumsätze und Abgasgegendrücke (ohne Vorkat) über dem PM-KAT-System für verschiedene PM-KAT-Kombinationen aufgeführt.

Der Gegendruck sollte inklusive des Vorkatalysators (ca. 25 mbar) nicht über 130 mbar liegen. Dies konnte mit der Kombination von drei Modulen von einer Länge von je 150 mm erreicht werden (3xOM150). Die Abscheidung lag bei dieser Kombination bei 57/44 % im ESC/ETC bei einem Abgasgegendruck von 70 mbar.

Die Verdopplung der Abscheidelänge (3xOM300) von 150 auf 300 mm zeigte eine bessere Abscheidung bei höherem Gegendruck (105 mbar). Hierbei konnte ein PM-Umsatz von 72/58 % im ESC/ETC erreicht werden. Die Reduzierung der Zahl der Module von drei auf zwei bei einer Länge von 150 mm (2xOM150) führte zu Abscheideraten von 60/58 % im ESC/ETC bei einem Abgasgegendruck von 90 mbar. Die Verwendung von zwei Modulen mit einer Länge von 300 mm (2xOM300) zeigte gute Abscheiderarten von 72/72 % im ESC/ETC. Der Abgasgegendruck bei dieser Kombination mit 169 mbar war jedoch zu hoch. Die Verwendung von nur einem Modul (1xOM150) führte zu einem noch höheren Abgasgegendruck von 210 mbar bei Umsatzraten von 50/50 % im ESC/ETC.

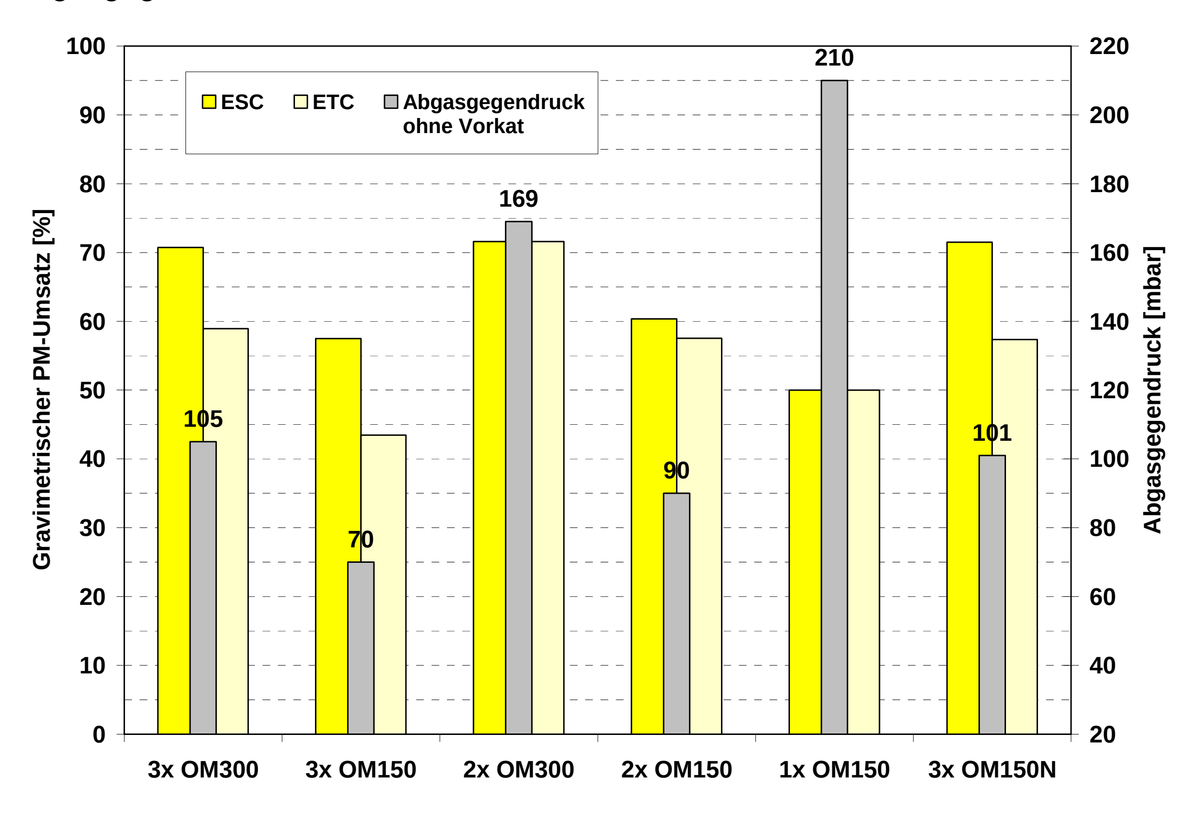


Abbildung 73 Gravimetrisch gemessene Gesamtpartikelumsätze der verschiedenen OM-PM-KAT-Kombinationen im ESC und ETC sowie der entsprechende Abgasgegendruck (Bezeichnung: Zahl der Module x OM Länge der Module, ohne Buchstabe: Streckmetall, N: Mikrokugelbeschichtung).

Trotz guter Ergebnisse wurde aus Kostengründen die Streckmetalllösung verworfen. Eine preiswertere Lösung bot sich in der Verwendung einer

geschlossenen Planlage an. Wobei die Well- und Planlage mit einer Mikrokugelbeschichtung versehen wurden (vgl. 8.4.2.2).

Der gravimetrische Gesamtpartikelumsatz lag bei dem untersuchten mikrokugelbeschichteten PM-KAT-System bei 72/57 % im ESC/ETC bei einem Abgasgegendruck von 101 mbar. Ein direkter Vergleich des PM-KAT-Systems mit Streckmetall mit dem mit Mikrokugelbeschichtung (3xOM150 mit 3xOM150N) zeigt eine verbesserte Abscheidung im ESC und ETC. Der Gegendruck ist dabei um 30 mbar erhöht. Es ist jedoch zu beachten, dass die Messung der mit Mikrokugeln beschichteten Struktur an einen anderen Motor (MAN-D0836-LF-40) mit einem höheren Rohemissionsniveau durchgeführt wurde.

Abbildung 74 zeigt die mittels SMPS bestimmte, anzahlbezogene Partikelverteilung sowie die Abscheidung im ESC bei der PM-KAT-Version (3xOM300) mit Streckmetall.

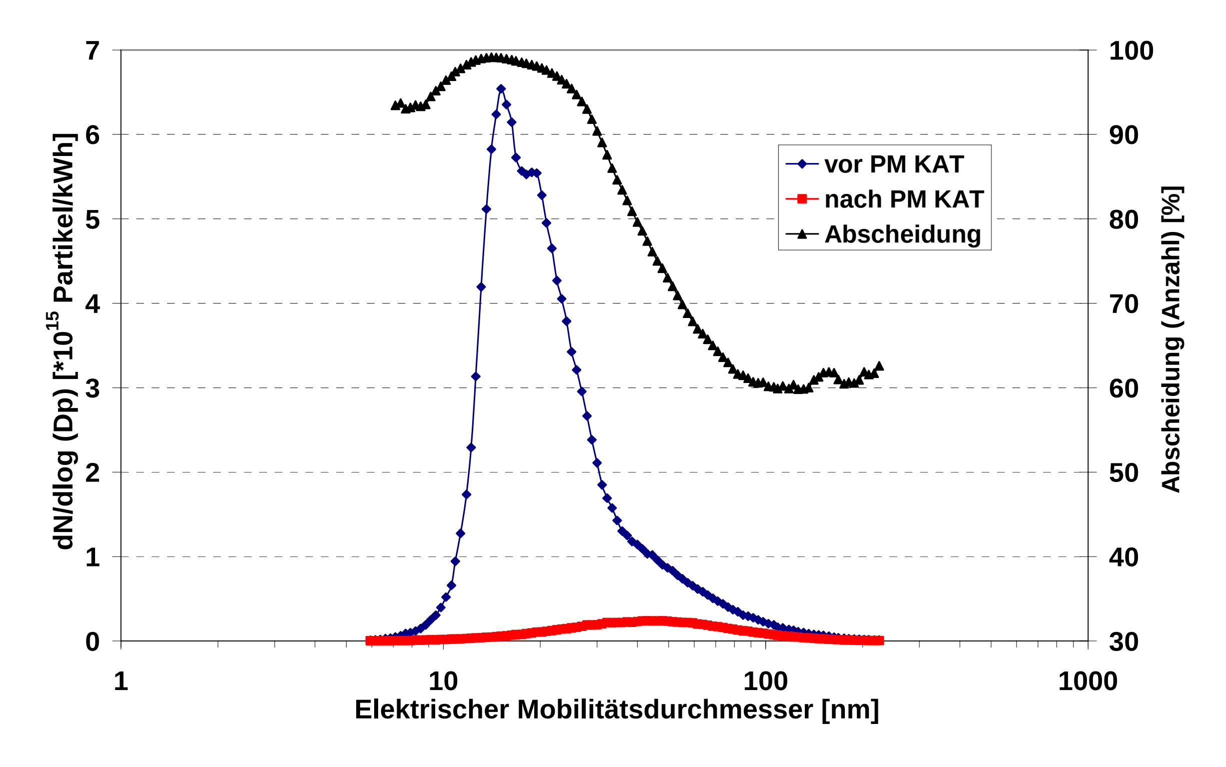


Abbildung 74 Anzahlbezogene Partikelgrößenverteilung vor und nach einem OM-PM-KAT-System (3x 300 mit Streckmetallglattlage) sowie Partikelabscheidung im ESC bestimmt mittels SMPS-System.

Bei der Messung vor dem PM-KAT-System ist eine stark ausgeprägte Nukleationsmode zu erkennen, die die Akkumulationsmode überlagert. Das Maximum dieser Mode liegt zwischen 12 und 20 nm. Bei der Messung nach dem PM-

KAT-System ist keine Nukleationsmode vorhanden. Das Maximum der Akkumulationsmode liegt bei etwa 42 nm. Die ermittelte, anzahlbezogene Abscheidung lag im Bereich der Nukleationsmode bei nahezu 100 % und im Bereich der Akkumulationsmode bei 60 %. Dies deckt sich mit dem gravimetrischen Ergebnis der Gesamtpartikelreduktion, das bei diesem System im ESC bei 58 % lag.

In Abbildung 75 ist die anzahlbezogene Partikelgrößenverteilung sowie die Partikelreduktion im ESC bei dem mit Mikrokugeln beschichteten PM-KAT-System (3xOM150N) dargestellt.

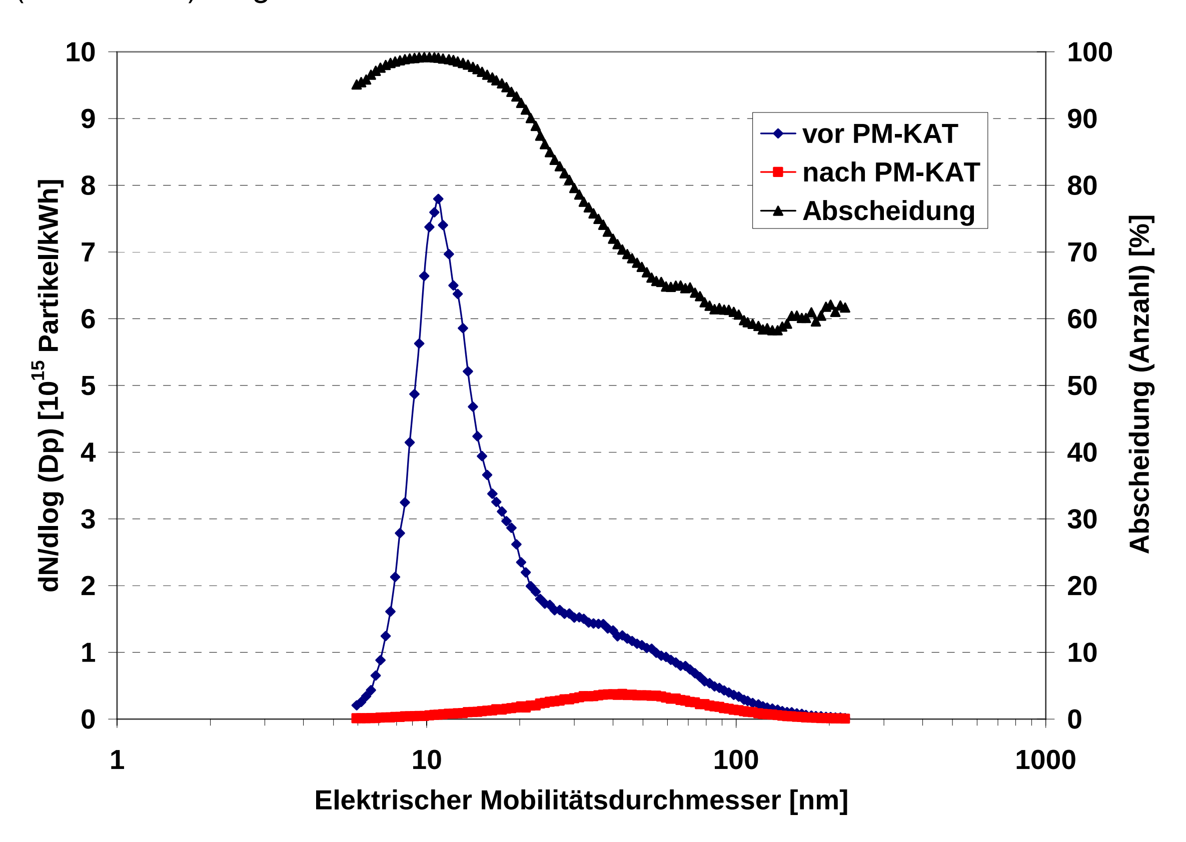


Abbildung 75 Anzahlbezogene Partikelgrößenverteilung vor und nach einem OM-PM-KAT-System (3xOM150N, mit Mikrokugelbeschichtung) sowie Partikelabscheidung im ESC bestimmt mittels SMPS-System.

Bei der Messung vor dem PM-KAT-System ist eine ausgeprägte Nukleationsmode zu erkennen, die mit ihrer linken Flanke in die Akkumulationsmode übergeht. Das Maximum der Nukleationsmode liegt bei 11 nm. Das Maximum der Akkumulationsmode liegt bei etwa 40 nm. Bei der Messung nach dem PM-KAT-System ist keine Nukleationsmode vorhanden. Das Maximum der Akkumulationsmode

liegt bei 42 nm. Die anzahlbezogene Gesamtpartikelabscheidung liegt im Bereich der Nukleationsmode bei nahezu 100 % und im Bereich der Akkumulationsmode zwischen 60 und 65 %. Der gravimetrisch ermittelte Gesamtpartikelumsatz im ESC für dieses System lag bei 72 %. PM-KAT-Systems mit Mikrokugel-beschichtung zeigten gute Ergebnisse und wurden dementsprechend weiter-verfolgt.

8.4.2.2. Charakterisierung eines Oberland-Mangold-PM-KAT-Systems in einem seriennahen Schalldämpfer

An einem EuroII-Motor (MAN-D2866-LF 30/31, 291 kW, 11,97 l) wurde ein in einem Schalldämpfer (SD) verbautes PM-KAT-System vermessen (Abbildung 76) [105, 106].

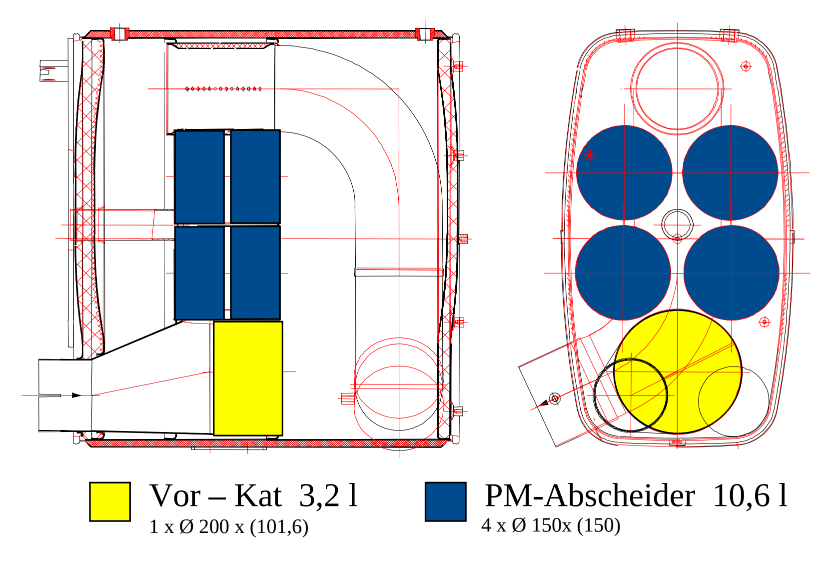


Abbildung 76 PM-KAT System in einem TGA-Schalldämpfer verbaut.

Wie in Abbildung 76 zu erkennen ist, durchströmt das Abgas zuerst den Oxidationskatalysator (Träger Oberland Mangold WF 200 cpsi, Beschichtung Umicore 40 g Pt/ft^3) (gelb), in dem die Kohlenwasserstoffe sowie Kohlenmonoxid oxidiert werden. Zusätzlich wird dort das zur Kohlenstoffoxidation notwendige NO_2 gebildet. In Abbildung 77 ist der Anteil an gebildetem NO_2, in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit durch den Oxidationskatalysator sowie der Abgas-temperatur, zu sehen. Da die Messung des NO_2-Anteils nach dem Gesamt-katalysatorsystem, d. h. nach Schalldämpfer, erfolgte, hat ein Teil des gebildeten NO_2 bereits mit dem Kohlenstoff reagiert und sich wieder in NO umgewandelt. Der

tatsächliche Umsatz wird deshalb etwas höher liegen. Bedingt durch die Bauart war bei diesem System jedoch eine Messung direkt nach Oxidationskatalysator nicht möglich. Die Messung der NO_2-Umsatzraten erfolgte im ESC, d. h. es ist davon auszugehen, dass noch keine thermische Stabilität des Oxidations-katalysators erreicht war. Deshalb kann die gemessene Abgastemperatur von der Katalysatortemperatur abweichen. Der Anteil an gebildetem NO_2 liegt bei maximal 60 %. Mit zunehmender Raumgeschwindigkeit und Abgastemperatur geht der Umsatz auf 20 % zurück. Das temperaturabhängige Gleichgewicht zwischen NO und NO_2 verschiebt sich ab 300°C zunehmend zur Seite des NO.

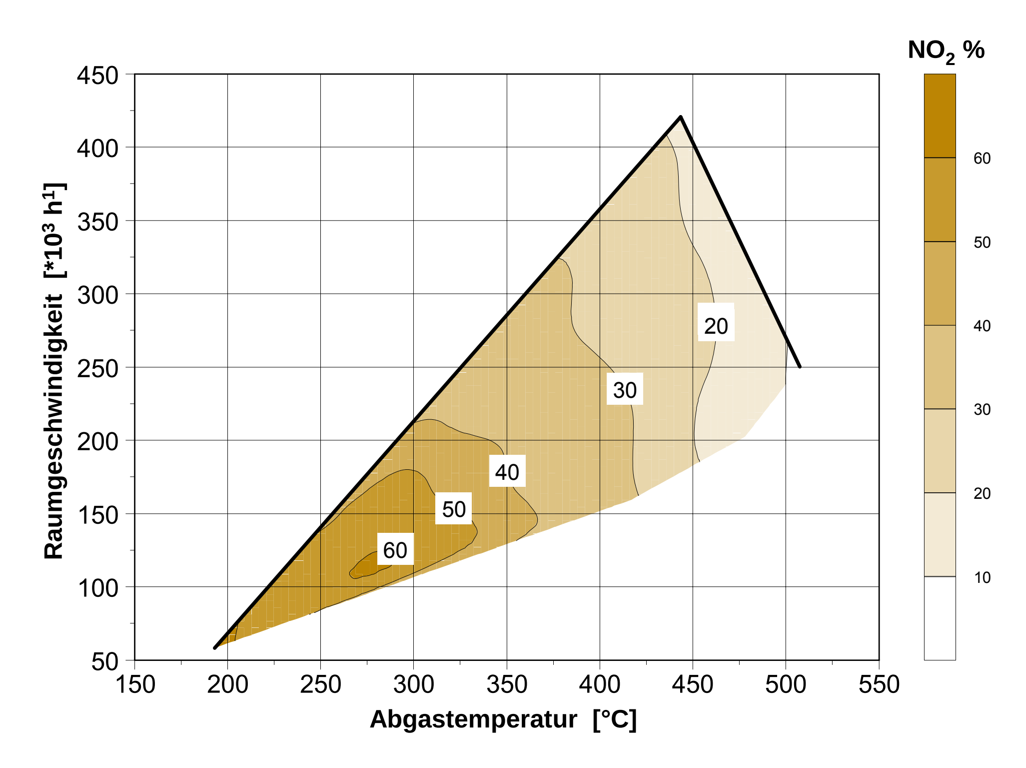


Abbildung 77 Anteil an gebildetem NO_2 als Funktion der Raumgeschwindigkeit durch den Oxidationskatalysator sowie der Abgastemperatur.

Die gemessenen Temperaturen vor dem Schalldämpfer während des ESC und ETC sind in Abbildung 78 zu sehen. Die sich daraus ergebenen Temperatur-häufigkeiten zeigt Abbildung 79. Im ESC herrscht bei etwa 50 % der Laufzeit (Stufenpunkte) eine Temperatur über 400°C. Bei ETC liegt bei etwa 50 % der Laufzeit (Punkte) die Temperatur über 300°C. Der ESC hat damit ein um etwa 100 K höheres Temperaturniveau.

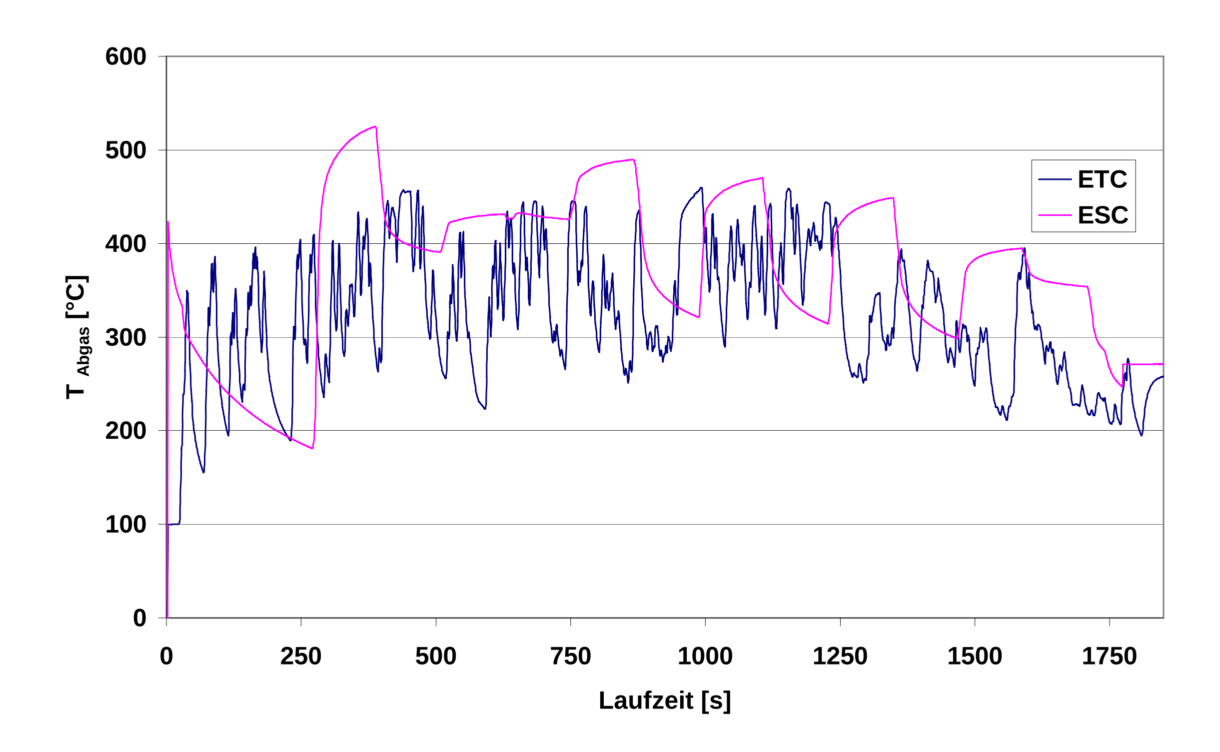


Abbildung 78 Temperaturverlauf vor dem Schalldämpfer während des ESC und ETC.

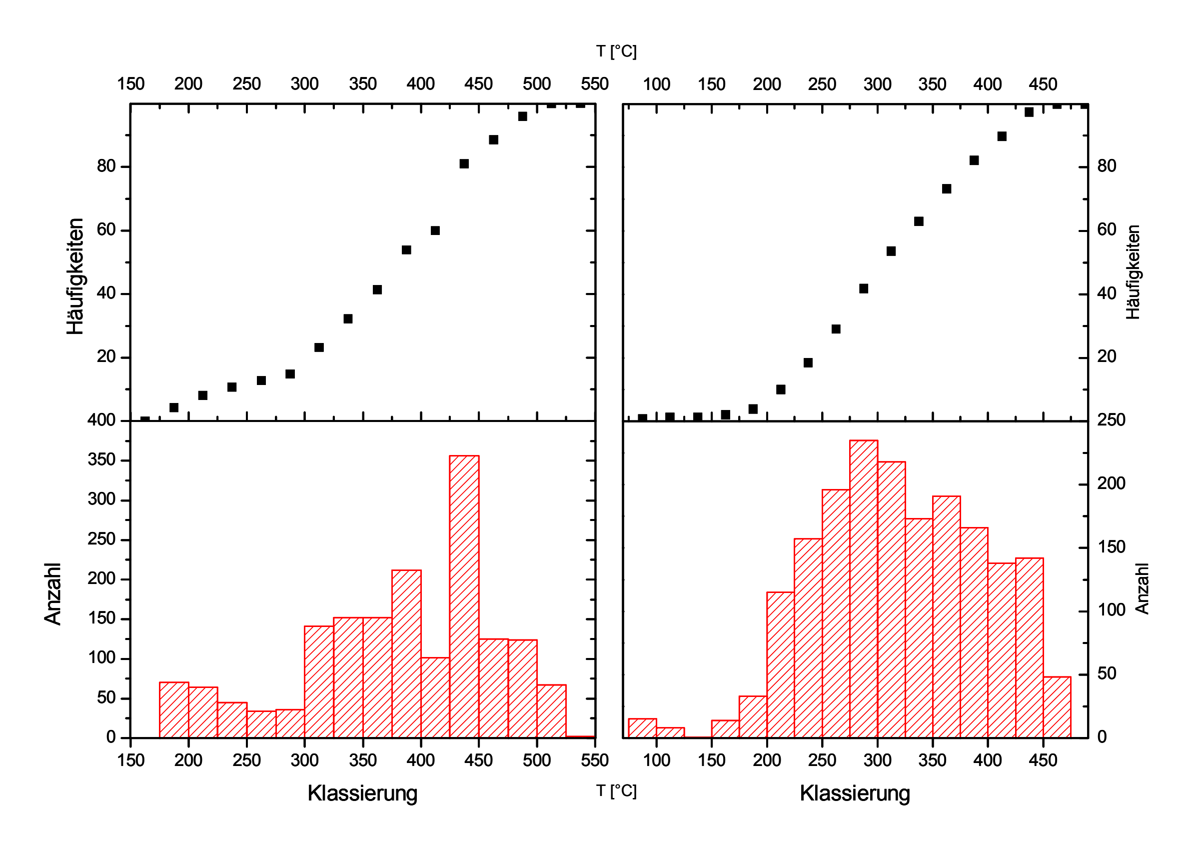


Abbildung 79 Wahrscheinlichkeit und Histogramme der Temperatur im ESC (links) und ETC (rechts).

Bei den verwendeten Abscheidemodulen handelt es sich um Mikrokugel-beschichtete, geprägte Folien, die von einer gasundurchlässigen Folie (Planlage) umgeben sind (Abbildung 80, Fa. Oberland Mangold).

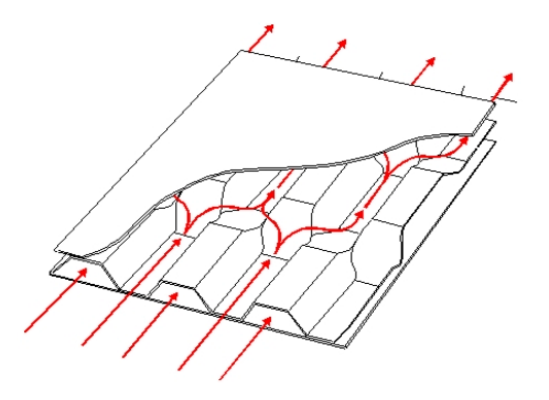


Abbildung 80 Schematische Darstellung der „Sandwich“ Struktur.

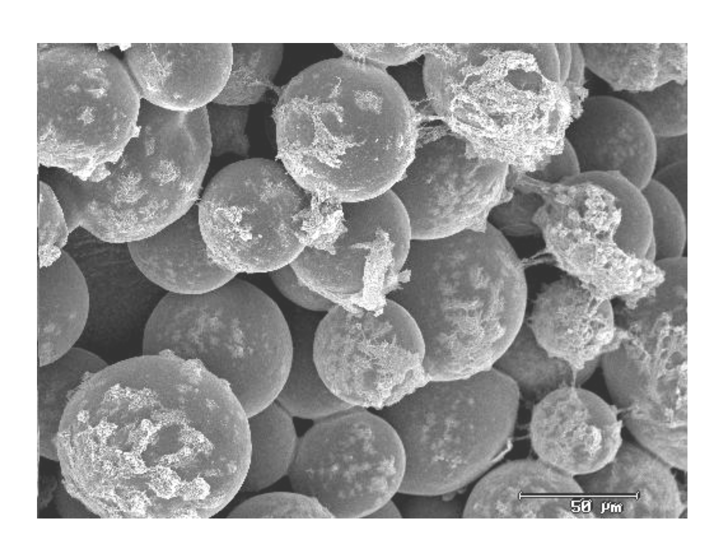


Abbildung 81 SEM-Aufnahme der Mikrokugelbeschichtung mit abgeschiedenen Rußpartikeln [107].

In Abbildung 81 ist eine SEM-Aufnahme der Mikrokugelbeschichtung zu erkennen. Abgeschiedene Rußpartikel sind als weißer Belag zu erkennen.

Die gravimetrisch ermittelten Gesamtpartikelumsätze des Systems sind in Abbildung 82 dargestellt (Mittelwerte aus je 3 Messungen). Es wurden Reduktionsraten von 30 % im ESC und 50 % im ETC erreicht. Der NO_x-Summenwert lag im ESC bei ca. 7,5 g/kWh und etwa 8 g/kWh im ETC. Der Abgasgegendruck durch das PM-KAT-System beträgt 104 mbar (ESC-Stufe 10: C 100% Last, 290 kW, 1750 kg/h Abgasstrom, T_{Abgas} 444°C).

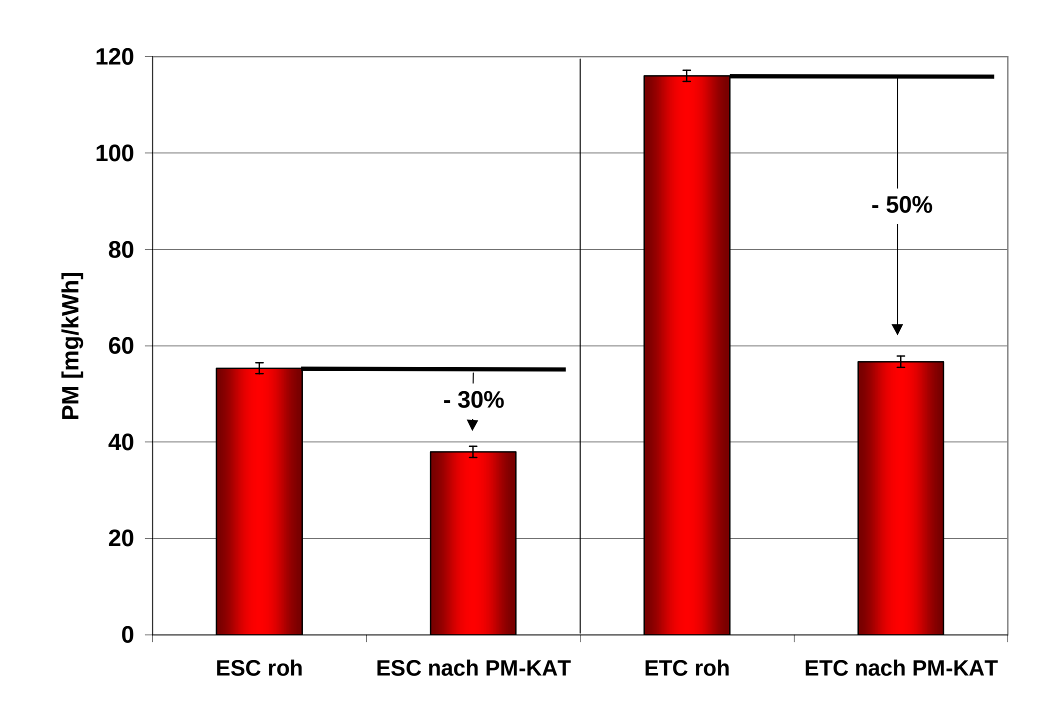


Abbildung 82 Gravimetrischer Gesamtpartikelumsatz (Mittelwerte aus je 3 Messungen).

In Abbildung 83 ist der mittels Extraktion von Filterproben bestimmte, organisch lösliche Anteil (SOF) sowie organisch unlösliche Anteil (INSOF) dargestellt (vgl. Kapitel 4.1). Der Sulfatanteil der Dieselabgaspartikel wurde bei diesem Versuch nicht bestimmt, sondern unter Annahme von Konversionsraten (SO_2 zu SO_3) von 1,8 % für die Rohemission und 80 % für die Emission nach PM-KAT berechnet.

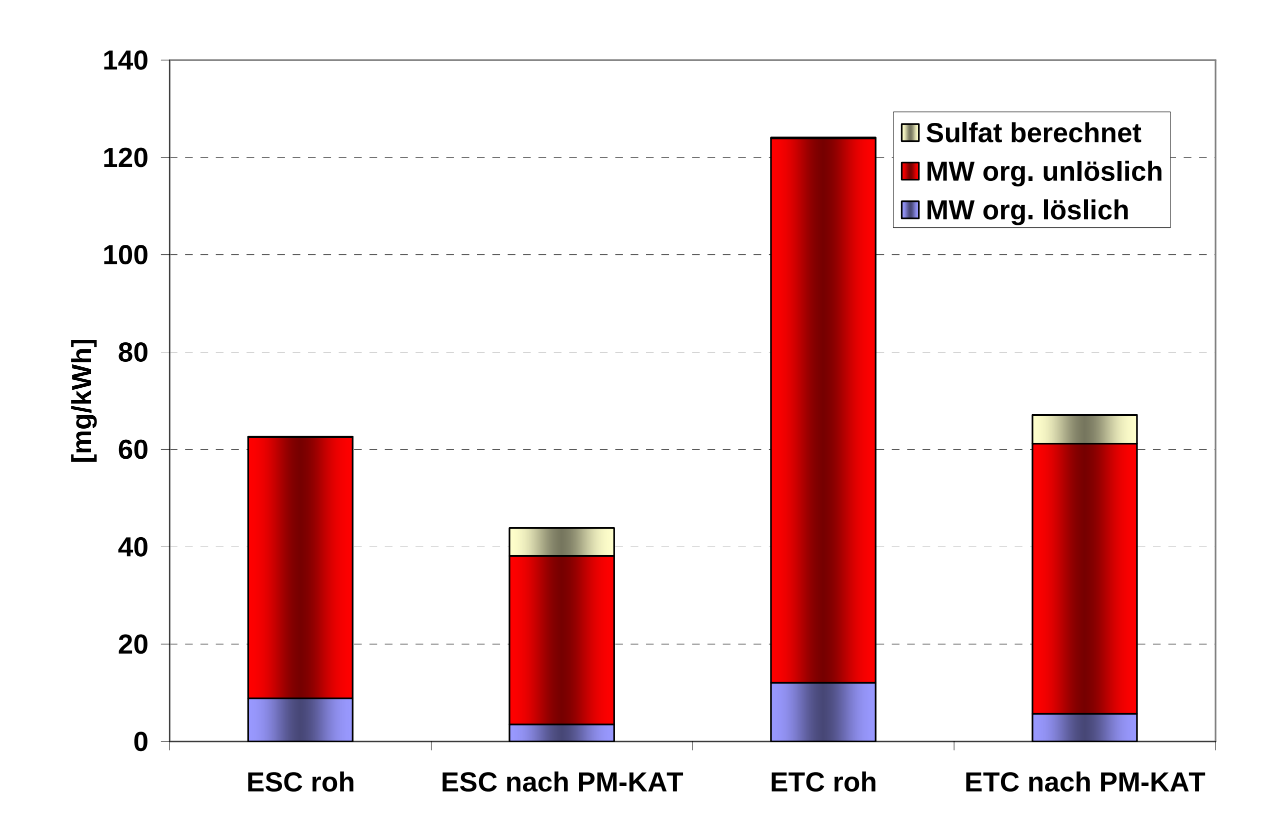


Abbildung 83 Gemessene (Mittelwerte) bzw. berechnete Partikelzusammensetzung vor und nach dem PM-KAT-System in ESC und ETC.

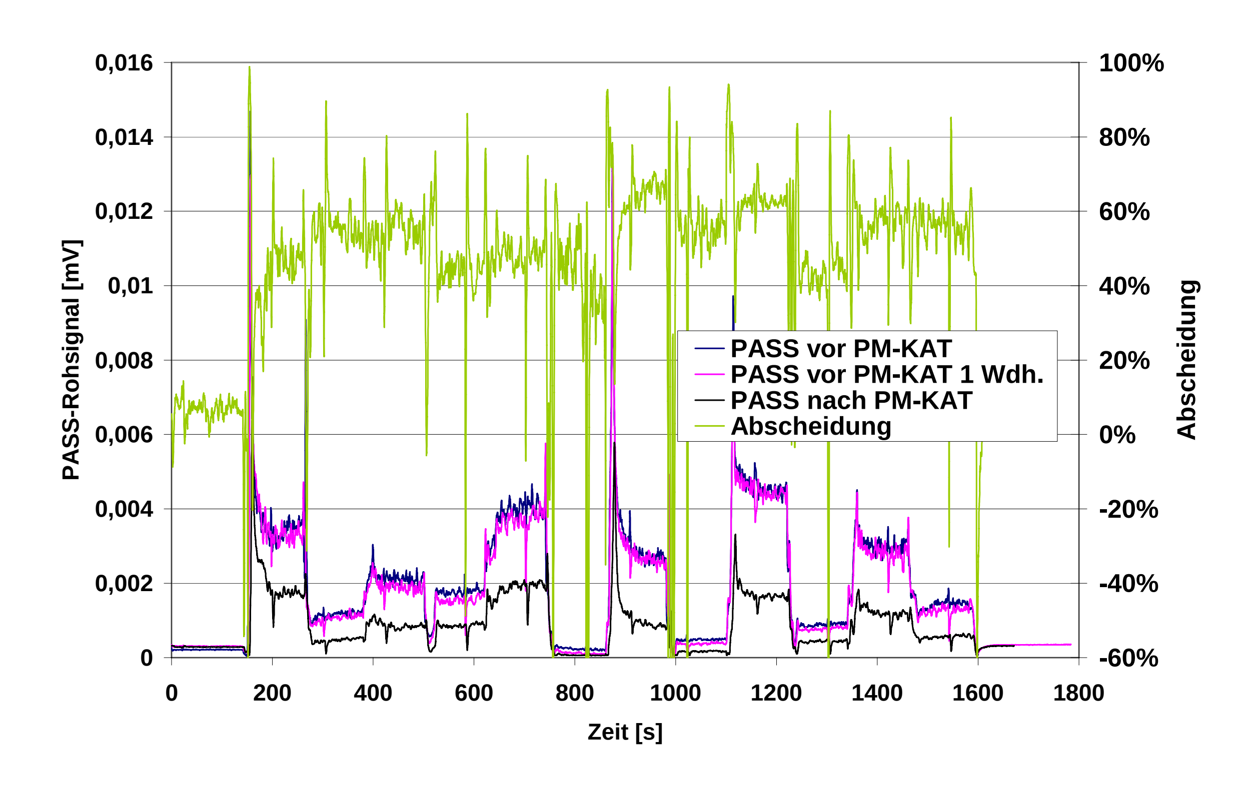


Abbildung 84 Kohlenstoffemission vor und nach dem PM-KAT-System im ESC sowie Abscheidung im ESC gemessen mit PASS.

In Abbildung 84 ist die mit dem PASS bestimmte Kohlenstoffemission vor und nach dem PM-KAT-System im ESC zu sehen. Weiterhin ist der Kohlenstoffumsatz dargestellt. Die Probenahme erfolgte mittels Verdünnungstunnel. Das dargestellte PASS-Rohsignal in mV ist direkt proportional zur Rußkonzentration (elementarer Kohlenstoff) in mg/m^3.

Die Rohmessung wurde wiederholt und zeigt eine gute Reproduzierbarkeit. Die ermittelten Kohlenstoffkonversionsraten liegen mit Ausnahme des Leerlaufs, zwischen 40 und 65 %. Auftretende Spitzen während der einzelnen Stufen werden durch das Umschalten des Verdünnungstunnels zwischen Mess- und Bypassfilter verursacht. Die Kohlenstoffemission im ETC ist in Abbildung 85 zu sehen. Um den Einfluss der variablen Verdünnung auf die Konzentrationsmessung zu beseitigen, wurde der Verdünnungstunnel mit einer Konstantverdünnung von 1:10 betrieben. Die Integralwerte (Summenwerte) vor und nach dem System ergeben eine elementare Kohlenstoff-Konversion (EC) von 50 %. Auf der Rohemissionsseite werden etwa 50 % der gesamten elementaren Kohlenstoffmasse während der ersten 600 s (innerstädtischer Teil) des ETC emittiert. Weitere 38 % der Gesamtemission werden im Überlandteil (600-1200 s) sowie 12 % im Autobahnteil (1200-1800 s) emittiert. Einen Ausschnitt aus dem innerstädtischen Teil des ETC zeigt Abbildung 86. Es ist die deutliche Dämpfung von Emissionsspitzen bei den Beschleunigungsvorgängen zu erkennen. Zum Teil werden 70 % des elementaren Kohlenstoffes abgeschieden. Ein „Blow Off“, d. h. ein Wiederablösen von bereits abgeschiedenem Ruß, konnte mit dem PASS-System nicht beobachtet werden.

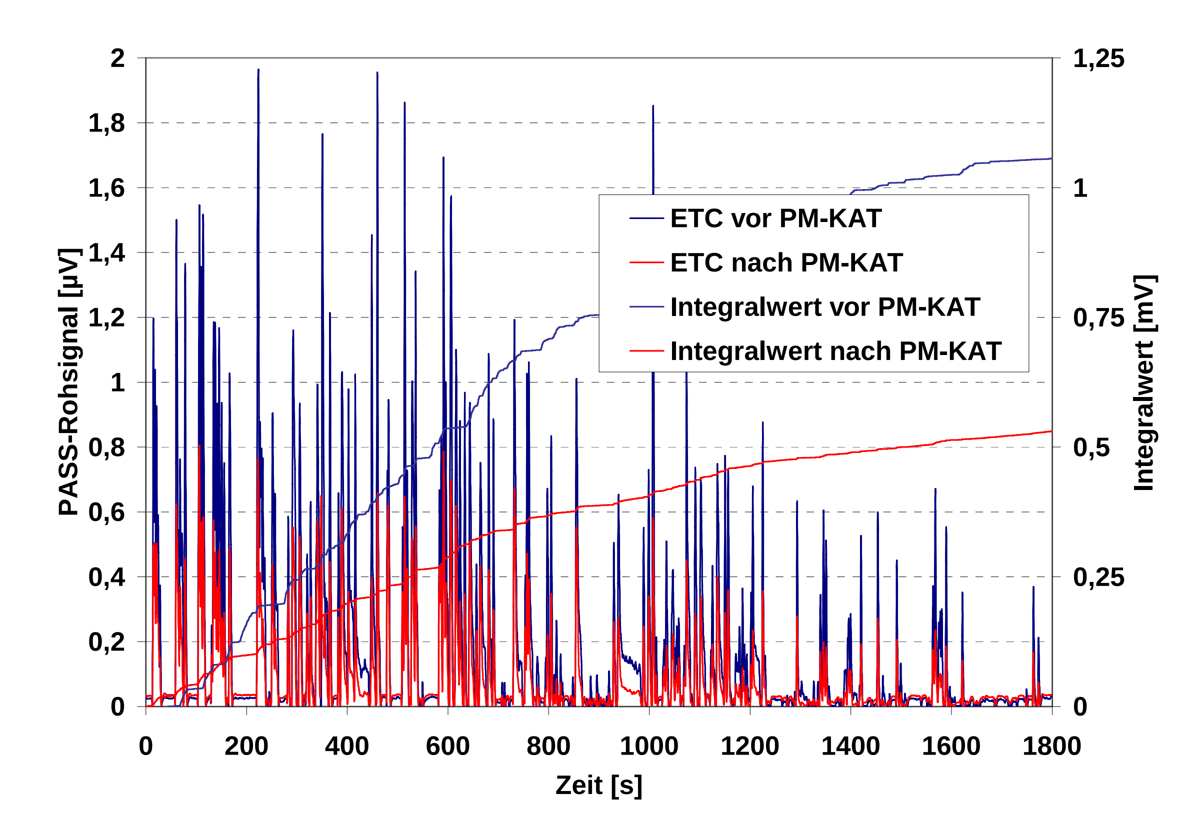


Abbildung 85 Kohlenstoffemission vor und nach dem PM-KAT-System im ETC sowie Integralwerte.

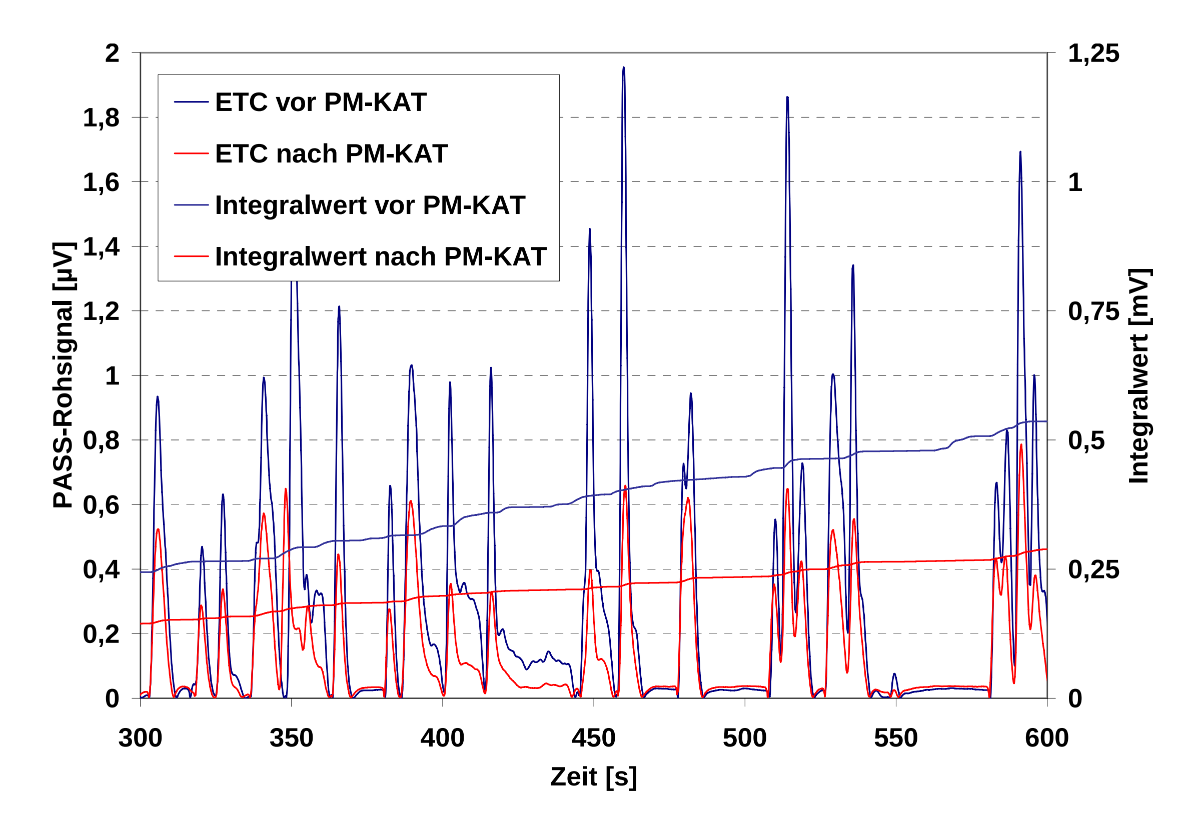


Abbildung 86 Kohlenstoffemission vor und nach dem PM-KAT-System im ETC sowie Integralwerte (Ausschnitt: Innerstädtischen Teil des Zyklus).

Die Bestimmung der Partikelanzahlgrößenverteilung im ESC erfolgte mit dem SMPS-System. Das Ergebnis ist in Abbildung 87 dargestellt.

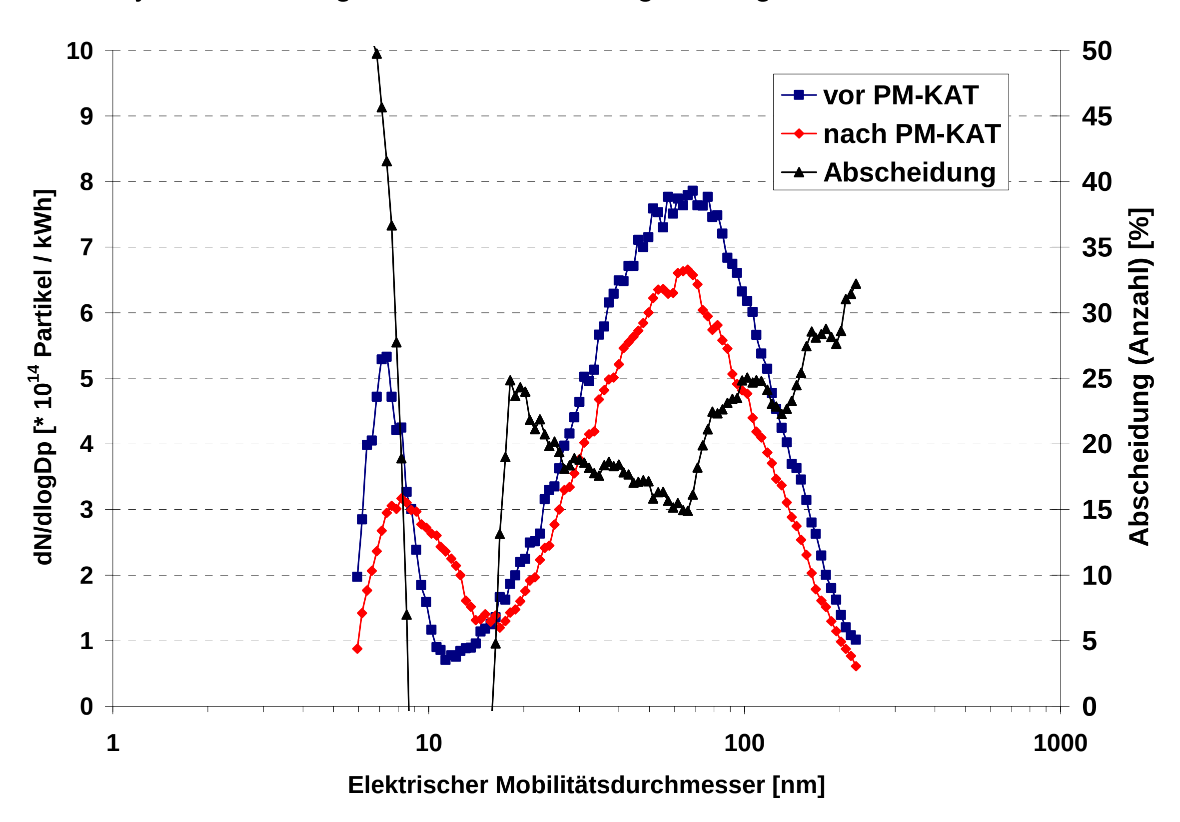


Abbildung 87 Partikelanzahlgrößenverteilung im ESC (8 min/Stufe) sowie Abscheidung vor und nach dem PM-KAT-System.

Man erkennt eine bimodale Verteilung der Partikel. Das Maximum der Nukleationsmode liegt vor dem PM-KAT bei 6 nm und nach dem PM-KAT-System bei 8 nm. Das Maximum der Akkumulationsmode liegt bei 65 bzw. 60 nm vor/nach dem System. Die Abscheidung im Bereich der Akkumulationsmode liegt zwischen 15 und 30 %. Zu beachten ist, dass im hier gewählten Messaufbau nur Partikel bis zu einer Größe von etwa 200 nm erfasst werden. Größere Partikel, die besonders masserelevant sind, werden dabei nicht erfasst.

In Abbildung 88 ist das mittels SMPS bestimmte Langzeitverhalten (2h) der Partikelanzahlkonzentration bei einem Konstantpunkt aus dem ESC (Stufe 7, 1425 min^{-1}, 320 Nm) zu sehen.

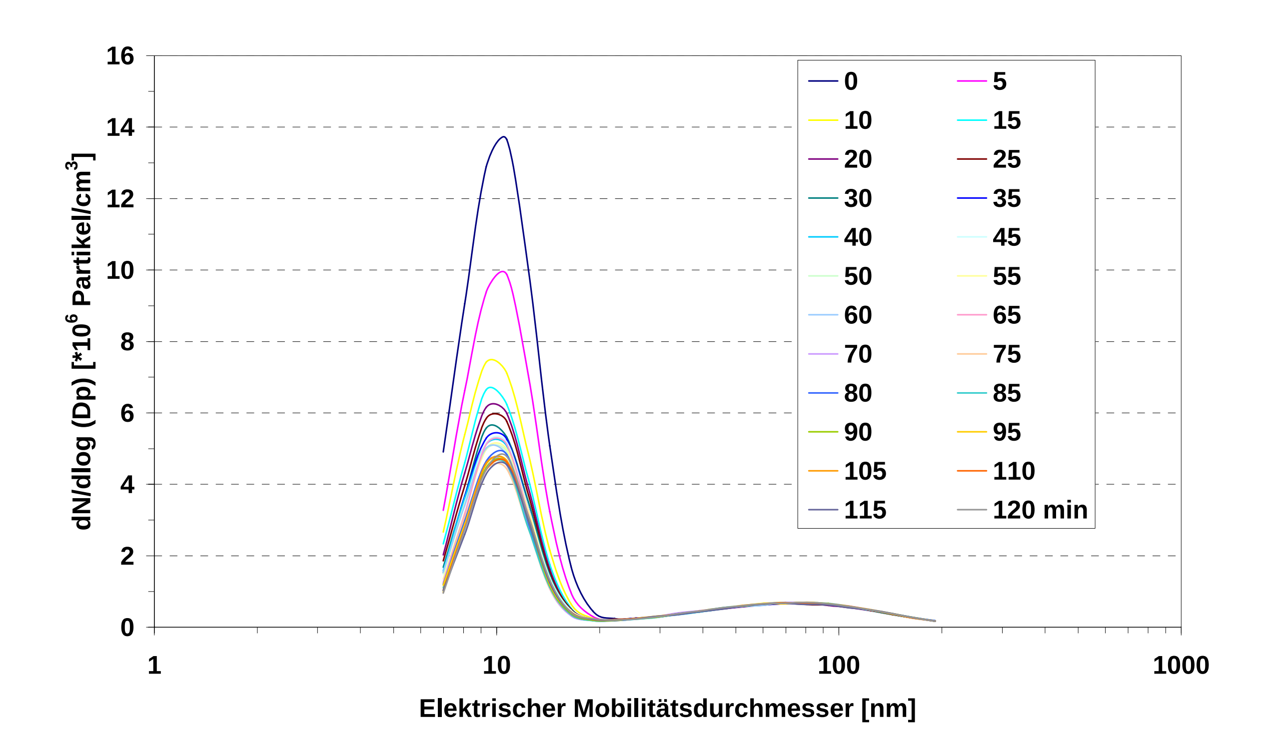


Abbildung 88 Langzeitverhalten der Partikelanzahlkonzentration bei einem ESC-Stationärpunkt (Stufe 7) gemessen mit SMPS (Messintervall 5 min) vor dem PM-KAT-System.

Die Akkumulationsmode konnte über den gesamten Zeitraum reproduzierbar gemessen werden. Dies zeigt die konstante Rußemission des Motors. Die Nukleationsmode hingegen zeigt über etwa 50 min eine Abnahme und erst dann ein Beharrungsverhalten. Hier ist die bereits erwähnte starke Abhängigkeit der Nukleationsmode von der Art der Probenahme zu erkennen. Die entsprechenden Ergebnisse der Langzeitmessung nach dem PM-KAT sind in Abbildung 89 gezeigt.

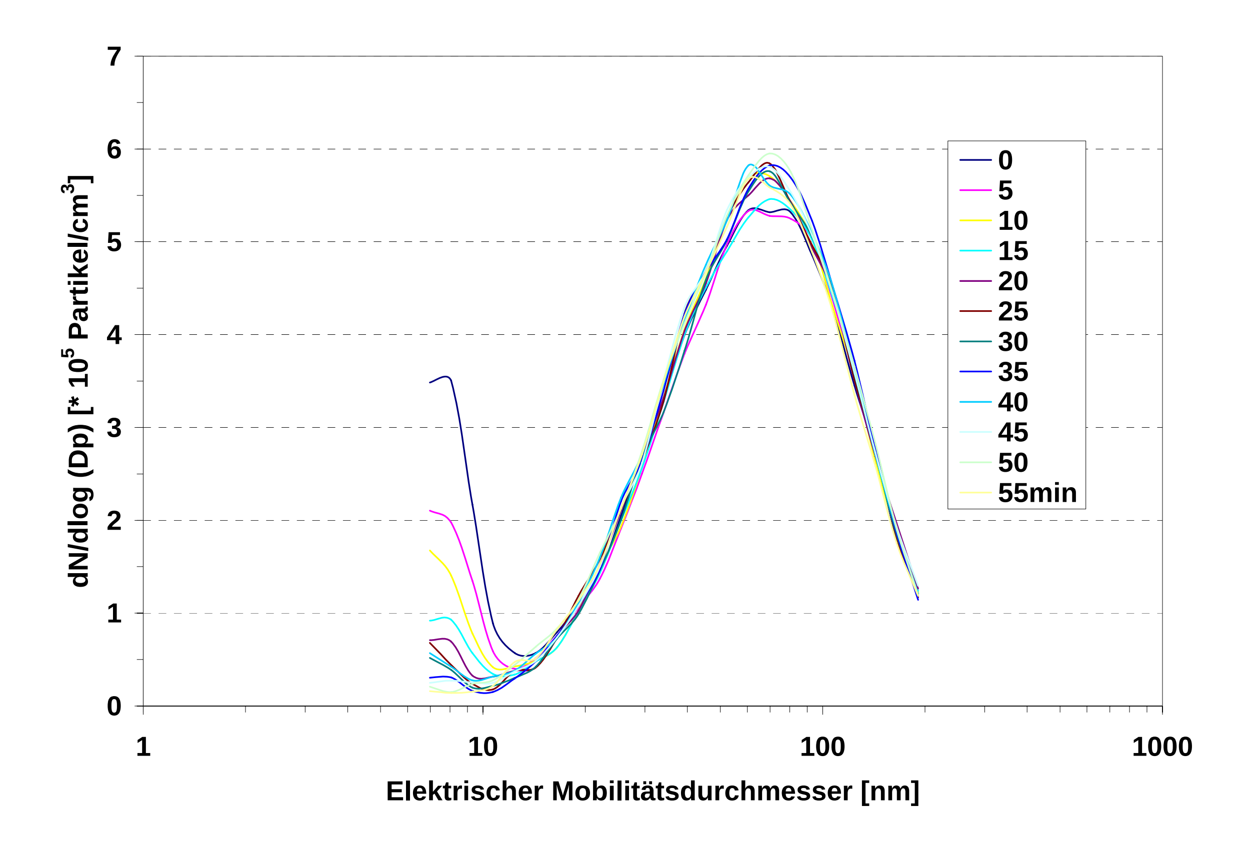


Abbildung 89 Langzeitverhalten der Partikelanzahlkonzentration bei einem ESC-Stationärpunkt (Stufe 7) gemessen mit SMPS (Messintervall 5 min) nach dem PM-KAT-System.

Man findet auch hier die schon bei Abbildung 88 beschriebene, starke Variabilität der Nukleationsmode. Diese Variabilität besteht während der gesamten Messzeit von 55 min. Das Maximum der Akkumulationsmode steigt in den ersten 15 min um etwa 10 % an und bleibt dann stabil.

8.4.2.3. Charakterisierung verschiedener EMITEC-PM-KAT-Systeme

An einem Comon-Rail-EuroIV-Versuchsmotor (MAN-D0836-LF40, 6,9l, 228kW) mit 2-stufiger Aufladung und externer, steuerbarer gekühlter AGR wurden verschiedene PM-KAT-Systeme mit EMITEC-Partikelabscheidern bezüglich ihrer Partikelreduktionsraten untersucht (Oxidationskatalysator in allen Versuchen, Oberland Mangold, Beschichtung Umicore 40 g Pt/ft^3, 3,85 l). Als Betriebsstoff wurde ein Dieselkraftstoff (Cleanlife Diesel) mit einem Schwefelgehalt von 6 ppm verwendet. Für die Bestimmung der Partikelanzahlgrößenverteilung mittels SMPS wurde in einem Fall ein Referenzdieselkraftstoff (Shell, Versuchsdieselkraftstoff)

mit einem Schwefelgehalt von < 4 ppm sowie ein entsprechendes Gasmotorenöl (aschearm) verwendet. Die Spezifikationen der verwendeten Motorenöle (Shell Rimula Ultra, und Shell M 1523 als Referenzöl) können Tabelle 10, S. 94, entnommen werden. Zur Partikelabscheidung wurden Module des Typs BC in verschiedenen Längen und Modulzahlen untersucht. Um einen schnellen Wechsel der einzelnen Elemente zu gewährleisten, kommt ein Wechselschalldämpferbehälter zum Einsatz (Abbildung 90).

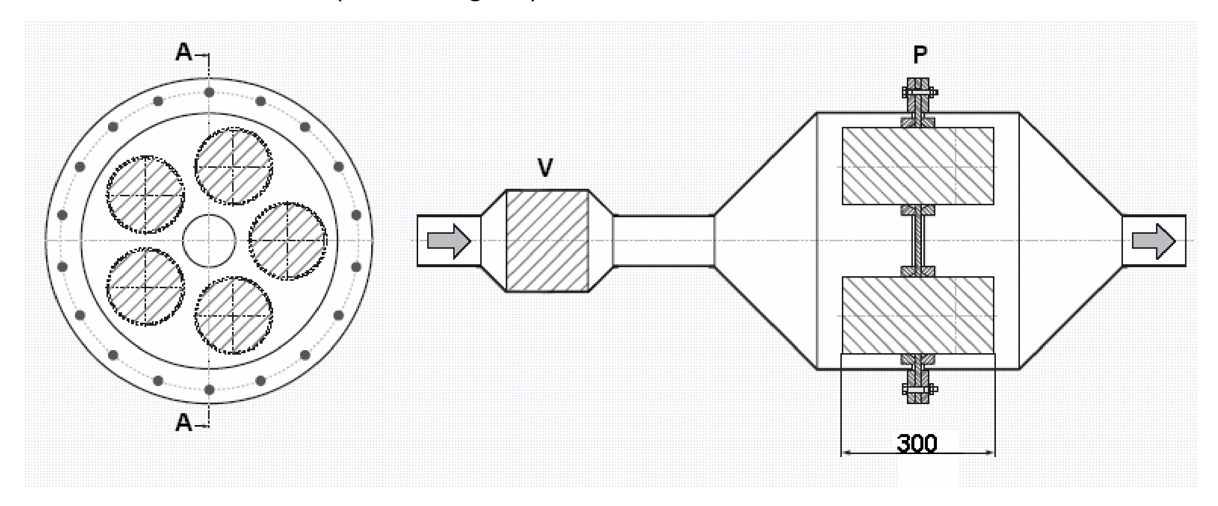


Abbildung 90 Wechselschalldämpfergehäuse (V: Voroxidationskatalysator, P: Partikelabscheider mit Spannvorrichtung) [67].

Der Typ BC (Abbildung 37) besteht aus einer Welllage mit schaufelförmigen Durchbrüchen (Typ B) und einer porösen Glattlage (Typ C, Sintermetall-Vlies). Die als Mischer ausgeführte Welllage lenkt den Abgasstrom in die poröse Glattlage, in der sich dann die Partikel abscheiden. Im optimalen Arbeitsbereich (hohe Temperaturen und ausreichendes NO_2/C-Verhältnis) werden mehr Partikel vom vorbeiströmenden NO_2 aufoxidiert als eingelagert. Im ungünstigen Fall (niedrige Temperaturen, niedriges NO_2/C-Verhältnis) lagern sich mehr Partikel in der porösen Planlage an, als oxidiert werden können. In diesem Fall steigt der Strömungswiderstand der porösen Schicht bis zu einem Punkt an, bei dem das Abgas nicht mehr durch die poröse Schicht, sondern an der Leitschaufel vorbei nur noch durch den eigentlichen Kanal strömt. Dies ist ein Unterschied zu herkömmlichen Tiefenfiltern, die sich in einem solchen Falle zusetzen würden und damit keinen ungefährdeten Motorbetrieb ermöglichen würden.

Die Einspritz-, Auflade- und AGR-Systeme des Motors wurden auf eine NO_x-Emission von <3,5 g/kWh und eine PM-Emission von 0,03/0,06 g/kWh (ESC/ETC) ausgelegt. Das motorische Konzept zur Verbesserung der Abgasemissionen ist ausführlich in [67] beschrieben. Der maximale Abgasvolumenstrom bei Nenndrehzahl und Volllast betrug 1200 Nm^3/h.

In Abbildung 91 ist das durch den Oxidationskatalysator konvertierte NO_2 als Funktion der Raumgeschwindigkeit durch den Katalysator sowie der Abgastemperatur im ESC dargestellt. Der NO_2-Anteil wurde durch Differenzbildung bei der Bestimmung des NO- und NO_x-Anteils mittels eines CLD-Detektors (vgl. 3.3.1) bestimmt. Die Messung erfolgte dabei direkt nach dem Oxidationskatalysator. Wie bereits in 8.4.2.1 beschrieben, wird im ESC keine Temperaturbeharrung erreicht. Die höchsten NO_2-Konversionsraten von bis zu 75 % werden bei niedrigen Abgastemperaturen und Raumgeschwindigkeiten erreicht.

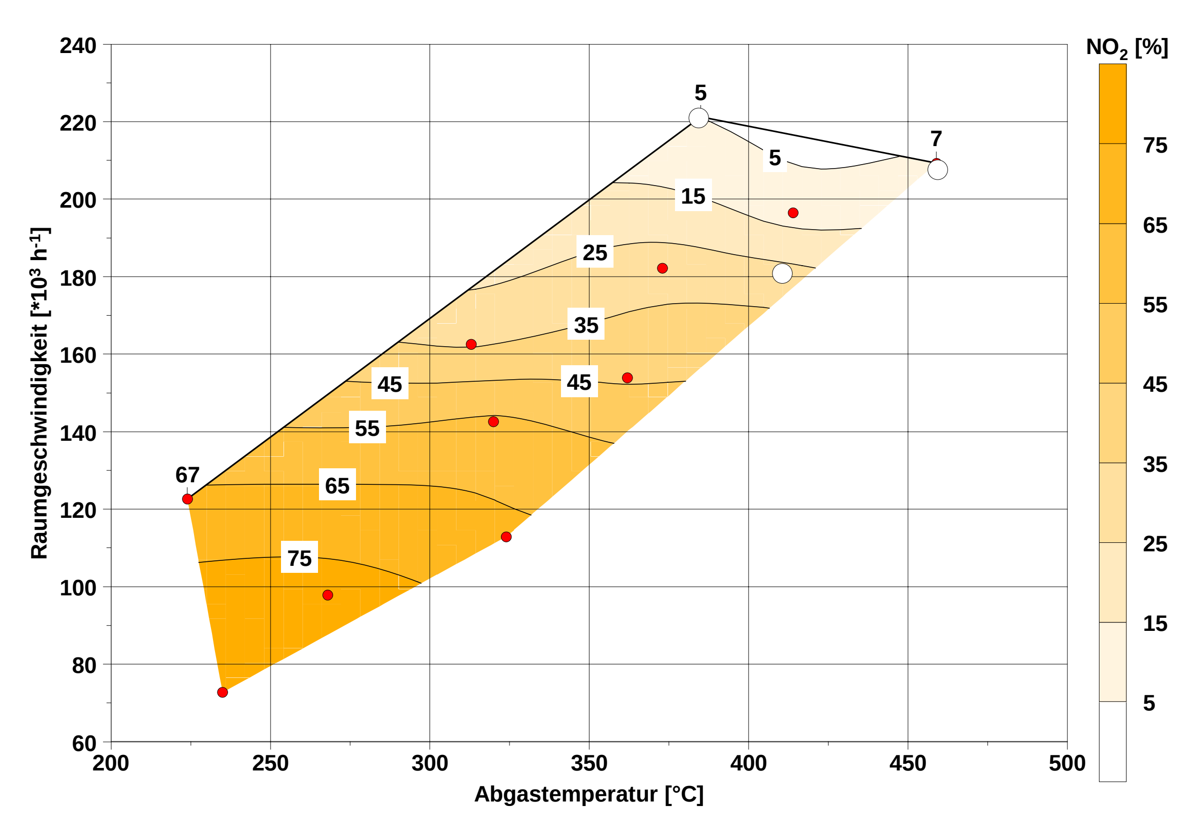


Abbildung 91 NO_2-Kennfeld des Oxidationskatalysators im ESC (Die roten Punkte kennzeichnen die zur Berechnung des Kennfeldes verwendeten ESC-Punkte, Volllastpunkt sind weiß markiert).

Die Emissionen der limitierten gasförmigen und partikulären Abgaskomponenten sind für das BC 150-System (BC 150 entspricht 150 mm Länge) in Tabelle 15

dargestellt. Die HC- und CO-Emissionen des Motors sind bereits sehr niedrig und werden durch den Oxidationskatalysator des PM-KAT-Systems zu 80-90 % oxidiert.

[mg/kWh]	ESC		ETC	
	vor PM-KAT	nach PM-KAT	vor PM-KAT	nach PM-KAT
$PM_{grav.}$	24	11	57	30
HC	80	10	110	15
CO	200	10	450	50

Tabelle 15 Limitierte Emissionen des PM-KAT-Systems (5 Module BC 150).

Die gravimetrisch bestimmten Partikelabscheideraten liegen im ESC bei 54 % und im ETC bei 47 %. Der Abgasgegendruck dieses Systems im ESC (Drehzahl C 100 % Last) liegt bei 54 mbar, wobei 24 mbar durch den Voroxidationskatalysator verursacht werden. In Abbildung 92 sind die im ESC und ETC erzielten gravimetrischen Partikelabscheideraten bei der Variation der Abscheidelänge der Module (je 5 Module) dargestellt.

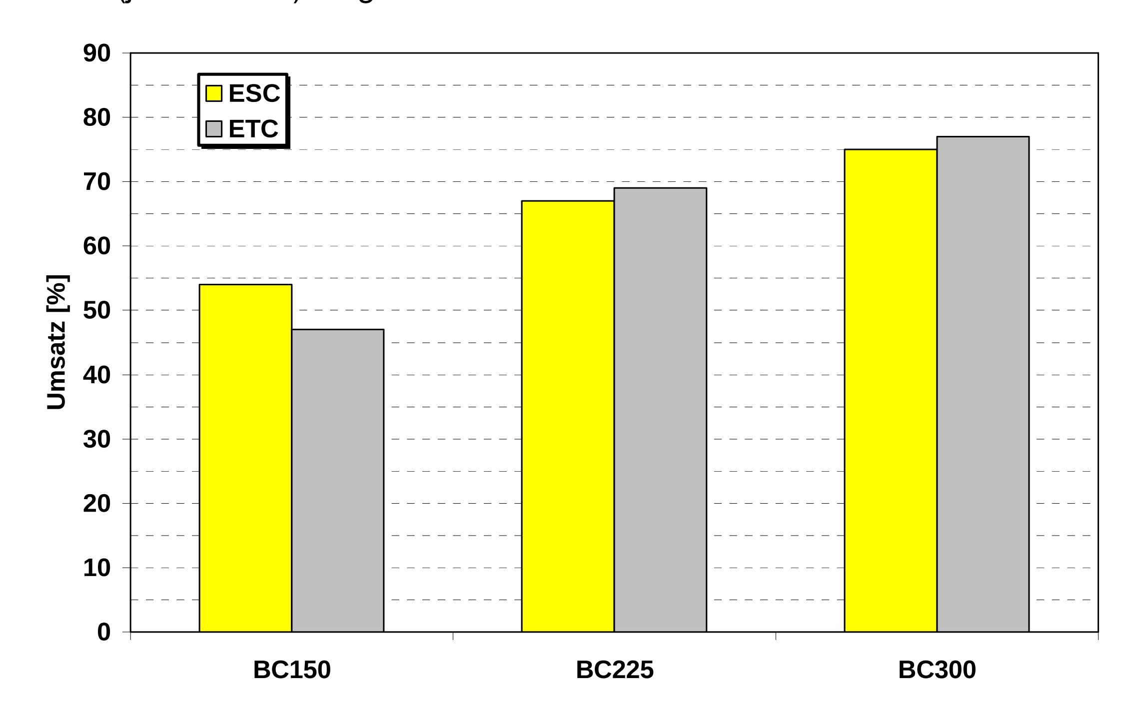


Abbildung 92 Variation der Länge des PM-Abscheiders (150, 225 und 300 mm) [108].

Der Umsatz steigt mit zunehmender Abscheiderlänge und folglich mit zunehmenden Abscheidevolumen. Bei einer Länge von 225 mm (BC 225) liegt der

Umsatz bei 67 / 69 % (ESC/ETC). Bei BC 300 (Länge 300 mm) beträgt der Umsatz 75 / 77 %. Die berechneten Umsatzraten für BC 225 und BC 300 beziehen sich auf die Rohemission mit dem BC 150-Modulen. Es ist zu berücksichtigen, dass der geringfügig höhere Gegendruck von längeren Modulen bei der AGR zu höheren Rückführraten und folglich zu leicht höheren Partikelrohemissionen führen kann. In Abbildung 93 ist die Partikelanzahlgrößenverteilung als ESC-Summenwert sowie die anzahlbezogene Abscheidung für das BC-225-System dargestellt (5 Module).

Bei der Messung vor dem PM-KAT-System erkennt man eine stark ausgeprägte Nukleationsmode mit einem Maximum bei 9 nm. Das Maximum der Akkumulationsmode liegt bei 45 nm. Nach dem PM-KAT-System ist eine nur noch schwach ausgeprägte Nukleationsmode mit einem Maximum bei 8 nm zu erkennen. Das Maximum der Akkumulationsmode hat sich leicht von 45 nm auf 50 nm erhöht. Die Abscheidung der Partikel aus der Nukleationsmode liegt zwischen 80 und 90 %. Der Bereich der Akkumulationsmode wird zu 60 – 70 % reduziert.

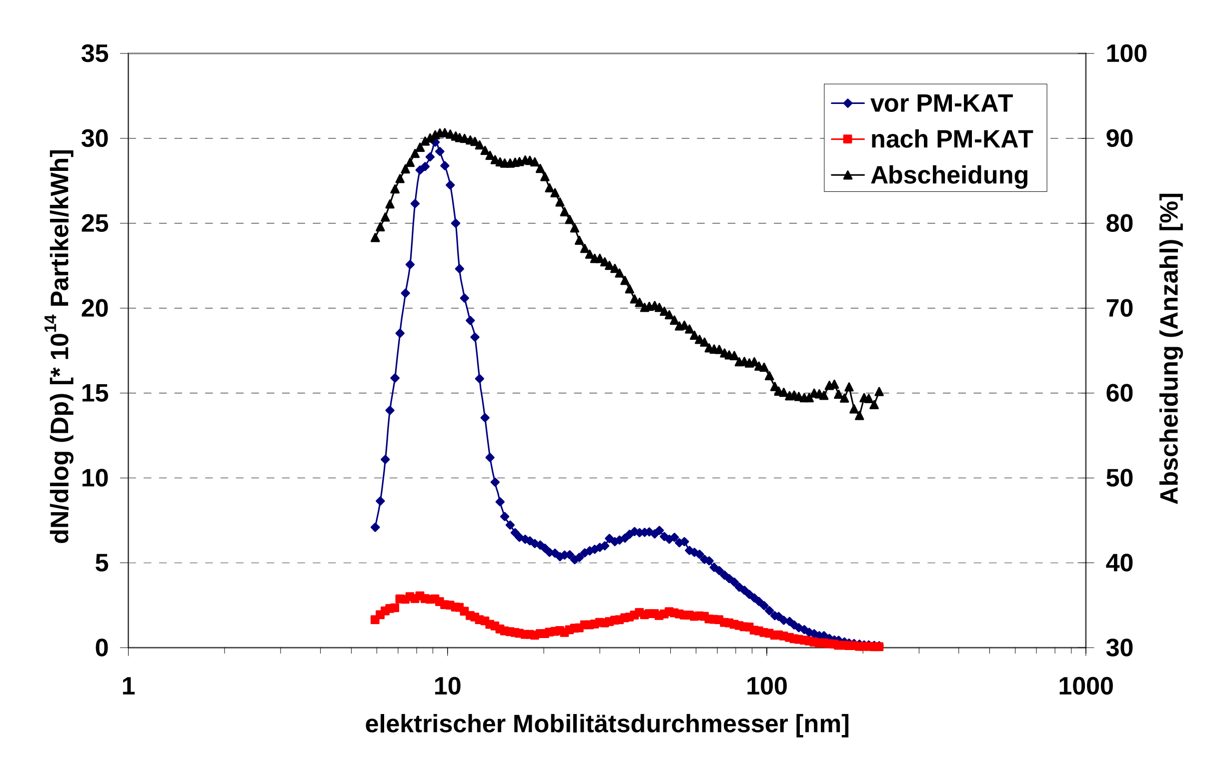


Abbildung 93 Partikelanzahlgrößenverteilung im ESC vor und nach PM-KAT (BC 225) sowie mit SMPS gemessene Abscheidung.

In Abbildung 94 ist die Partikelanzahlgrößenverteilung als ESC-Summenwert sowie die anzahlbezogene Abscheidung beim BC 300-System dargestellt (5 Module). Bei der Messung vor dem PM-KAT liegt das Maximum der stark ausgeprägten Nukleationsmode bei 9 nm, das der Akkumulationsmode bei 45 nm. Nach dem PM-KAT liegt das Maximum der nur noch schwach ausgebildeten Nukleationsmode bei 7 nm. Das Maximum der Akkumulationsmode hat sich hier ebenfalls auf 50 nm erhöht. Die Abscheidung liegt im Bereich der Nukleationsmode zwischen 80 und 90 %. Im Bereich der Akkumulationsmode liegt sie zwischen 60 und 75 %.

In Abbildung 95 sind die mittels PASS (TU München, Vorläufer-Versuchsgerät, vgl. 8.3.3) ermittelten Emissionen an Kohlenstoff vor und nach dem PM-KAT im ESC dargestellt. Da das verwendete Gerät noch nicht für Dieselruß kalibriert war, ist nur das entsprechende Rohsignal in mV dargestellt.

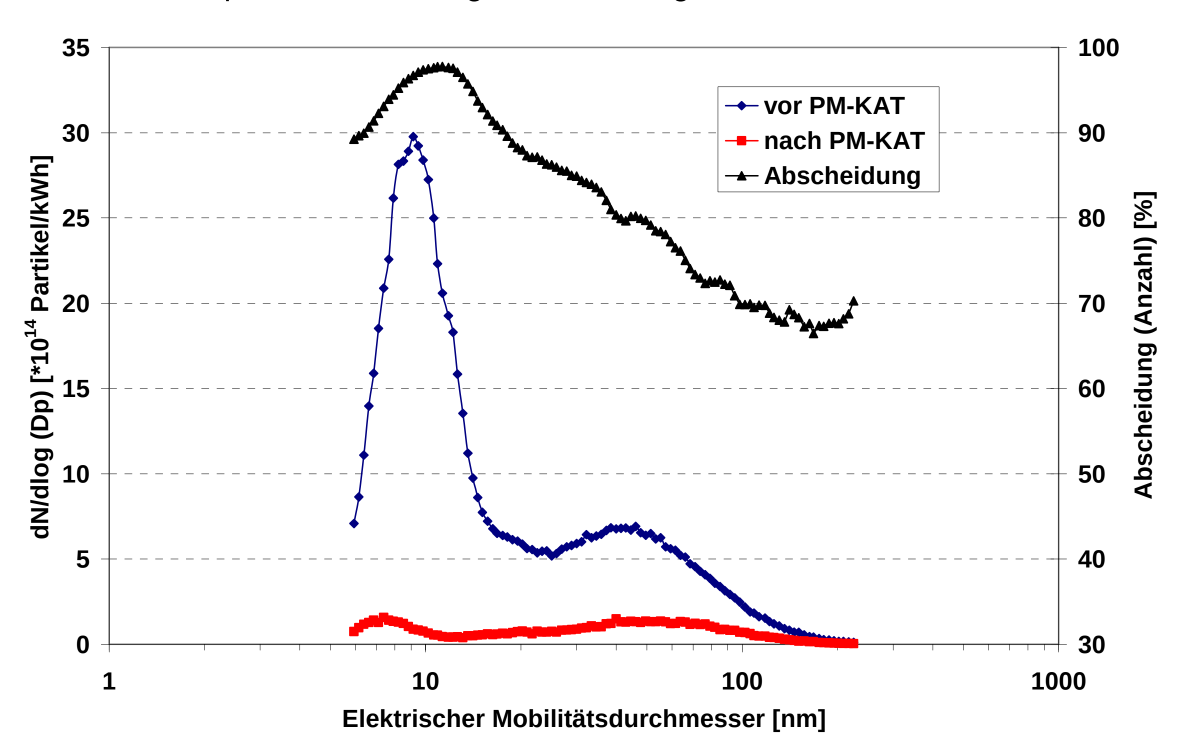


Abbildung 94 Partikelanzahlgrößenverteilung im ESC vor und nach PM-KAT (BC 300) gemessen mit SMPS sowie Abscheidung.

Dies ist aber linear proportional zur Konzentration an elementarem Kohlenstoff. Dargestellt sind in Abbildung 95 die verdünnten Emissionen. Die Verdünnung variert dabei je nach Lastpunkt zwischen 1:5 (bei Volllastpunkten) und 1:50 (im

Leerlauf). Die höchsten Rußemissionen findet man bei den 3 Volllastpunkten (Drehzahl A-C). Besonders hoch ist die Rußemission bei Drehzahl C 100 % Last.

In Abbildung 96 sind die mittels PASS ermittelten Kohlenstoffkonvertierungsraten im ESC (Stufenmittelwerte) dargestellt. Zur Mittelwertbildung wurden, entsprechend der Vorschrift [4], jeweils die letzten 30 sec einer Stufe verwendet. In Abbildung 96 erkennt man deutlich den Einfluss des Abgasmassenstroms sowie der Abgastemperatur auf die Kohlenstoffumsatzraten. Die höchsten Umsätze 65 - 80 % an elementarem Kohlenstoff werden bei den Volllastpunkten (A-C) erreicht.

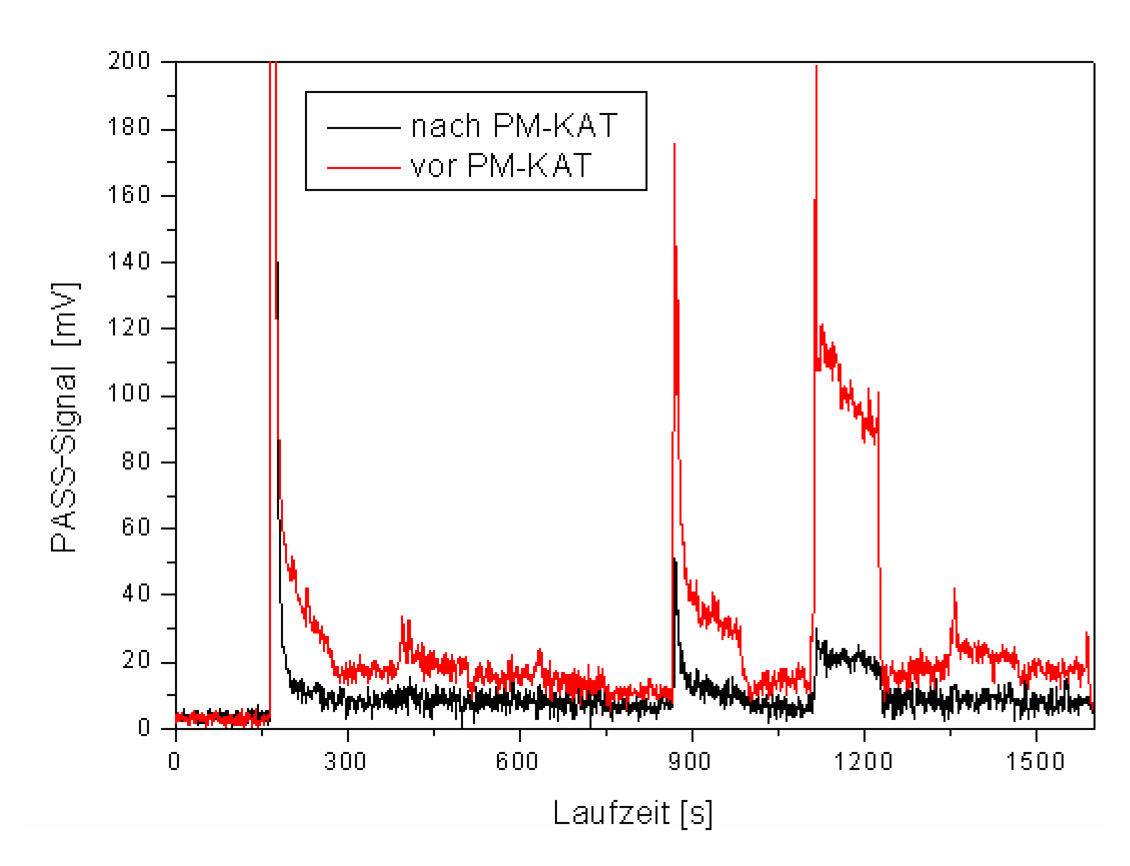


Abbildung 95 Kohlenstoffkonzentrationssignal (verdünnt) im ESC vor und nach PM-KAT (BC 300) gemessen mit PASS-System [67].

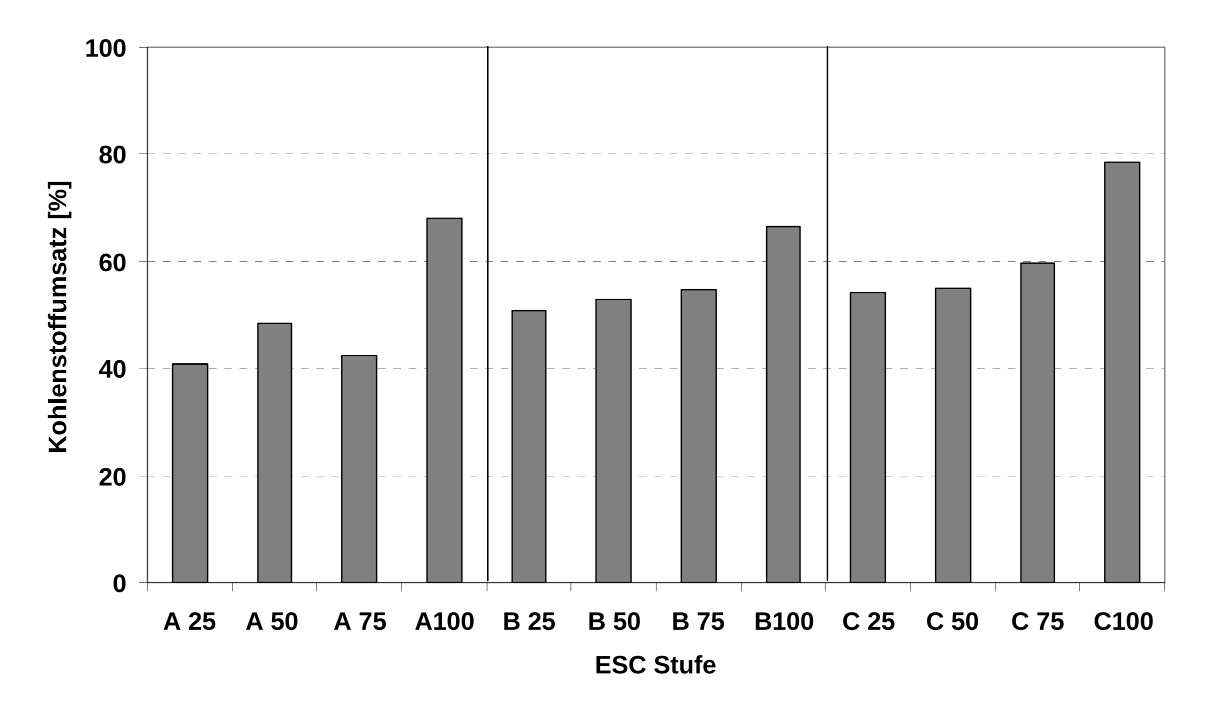


Abbildung 96 Mittels PASS bestimmte Kohlenstoffkonversionsraten im ESC bei BC 300 (Stufenmittelwerte) [67].

In den anderen ESC-Stufen liegt der Umsatz an elementaren Kohlenstoff zwischen 40 und 65 %.

In Abbildung 97 ist die anzahlbezogene Partikelgrößenverteilung im ESC (Summenwert) vor und nach dem PM-KAT-System (BC 300) sowie die Abscheidung bei Verwendung der Referenzbetriebsstoffe (Dieselkraftstoff mit Schwefelanteil von <4 ppm und aschearmes Motorenöl) zu sehen. Diese Untersuchungen erfolgten an einem anderen Motor (EuroIV MAN D0836 LF 40) mit einem leicht unterschiedlichem Rohemissionsniveau. Daher sind die Ergebnisse aus Abbildung 93 und Abbildung 97 nicht direkt miteinander vergleichbar. Die Messung vor dem PM-KAT-System zeigt eine ausgeprägte Nukleationsmode mit einem Maximum bei 7 nm. Das Maximum der Akkumulationsmode liegt bei 42 nm. Nach dem PM-KAT-System ist keine Nukleationsmode mehr vorhanden, das Maximum der Akkumulationsmode liegt hier bei 51 nm. Die Abscheidung liegt im Bereich der Nukleationsmode bei 100 % und geht im Bereich der Akkumulationsmode auf 60-70 % zurück.

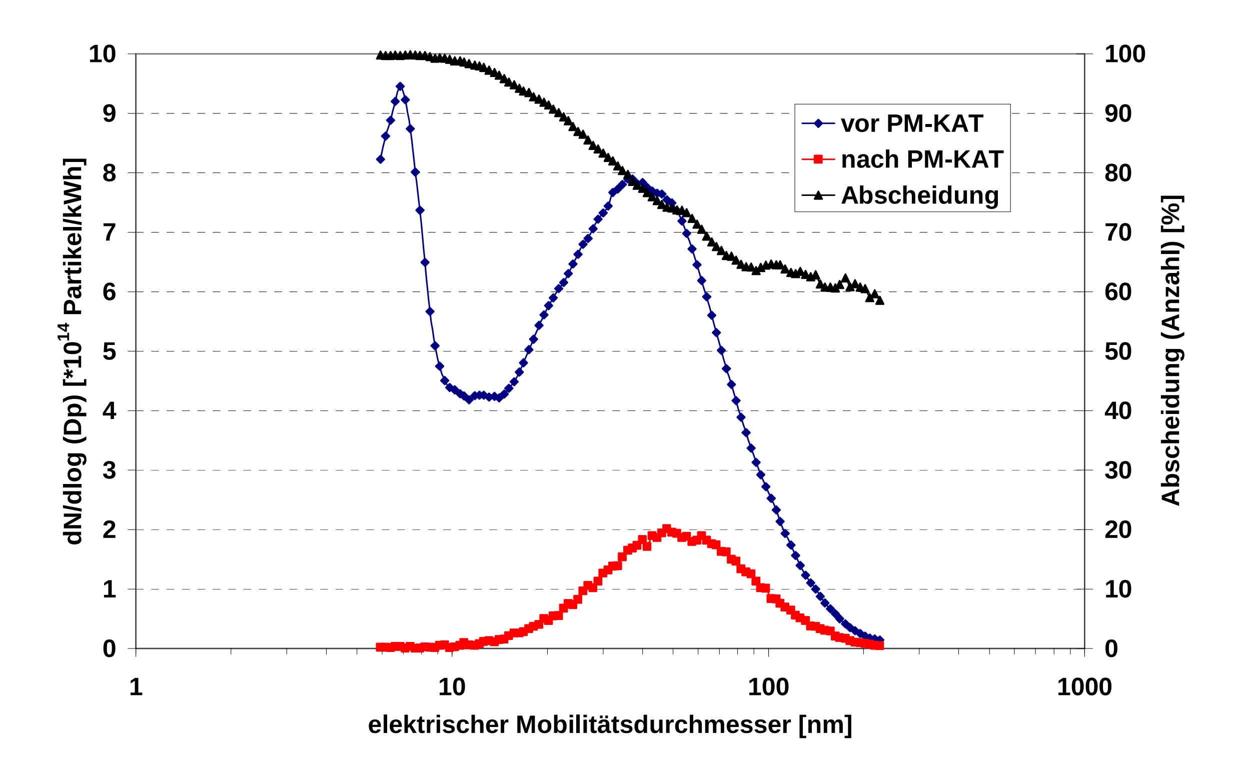


Abbildung 97 Anzahlbezogene Partikelgrößenverteilung im ESC (Summenwert) beim BC 300-Abscheider (5 Module) mit Referenzbetriebsstoffen bestimmt mittels SMPS.

8.4.2.4. Charakterisierung eines EMITEC-PM-KAT-Systems in einem seriennahen Schalldämpfer

An einem EuroIV-Versuchsmotor (MAN-D0836-LF-40, 6,9 l, 206 kW) mit Common-Rail und AGR wurde ein MAN-PM-KAT-System mit EMITEC-Partikelabscheidern, das in einem seriennahen Schalldämpfer verbaut war vermessen [109, 110]. Es wurden folgende Betriebstoffe verwendet: Dieselkraftstoff mit 7 ppm Schwefel und aschearmes Motorenöl (Fuchs Titan Cargo Maxx 5W30 entsprechend der MAN-EuroIV-Norm M3477). Das verwendete PM-KAT-System ist in Abbildung 98 abgebildet.

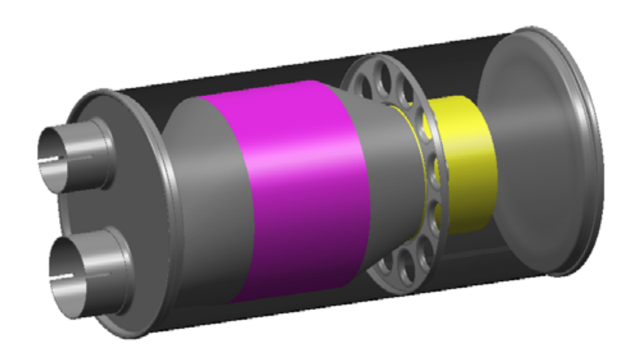


Abbildung 98 MAN PM-KAT System im TG-1-Schalldämpfer (Abbildung RTA).

Der Voroxidationskatalysator (165x90 mm, 1,9 l, Beschichtung Umicore 40 g/ft^3, 200 cpsi) ist in gelb dargestellt. Der PM-Abscheider von EMITEC (254x150 mm, 7,6 l, 22 µ Vlies, EMITEC TS Träger200 cpsi) in violett. Das Abgas strömt durch die obere Öffnung in den Schalldämpfer, umströmt den PM-Abscheider (violett) und erwärmt ihn dabei. Dann wird es durch den Oxidationskatalysator (gelb) und nachfolgend dem Abscheider geführt bis es den Schalldämpfer durch die untere Öffnung verlässt.

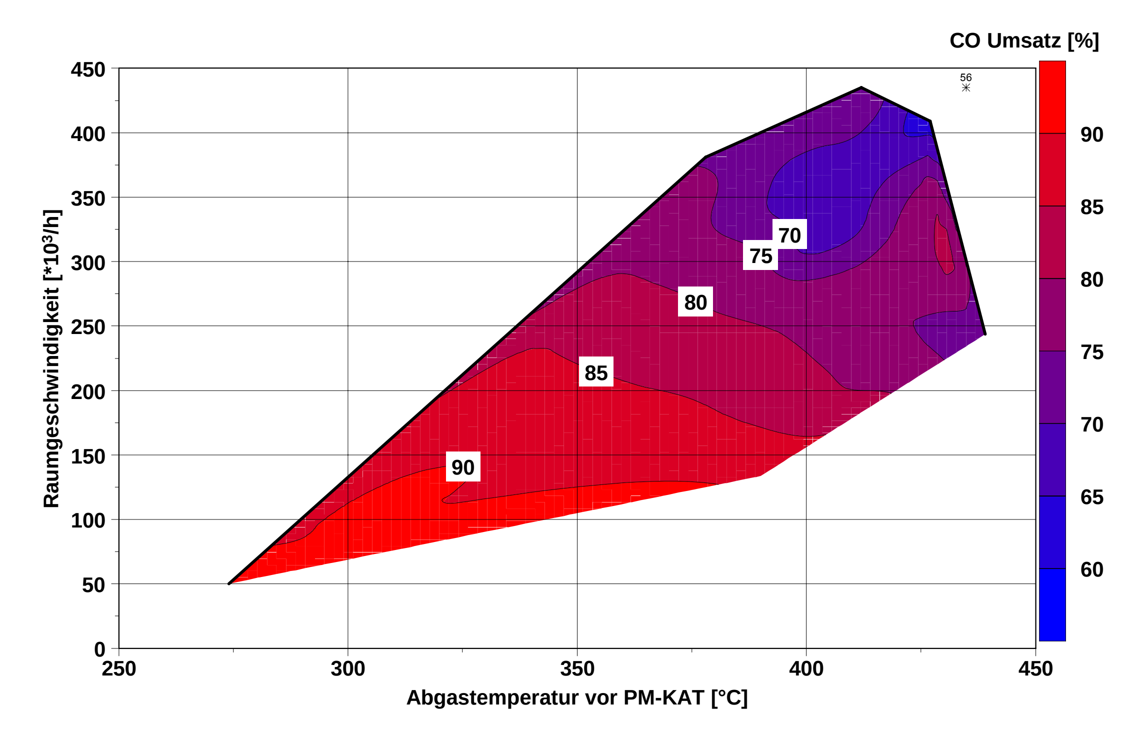


Abbildung 99 Kohlenmonoxid-Umsatz [%] im ESC. Raumgeschwindigkeit durch den Oxidationskatalysator als Funktion der Abgastemperatur.

Zur Oxidation der HC und CO Anteile ist dem PM-KAT ein Oxidationskatalysator vorgeschaltet. Er bildet auch das zur Kohlenstoffoxidation notwendige NO_2. Der im ESC erzielte CO-Umsatz liegt zwischen 70 und 90 % (Abbildung 99).

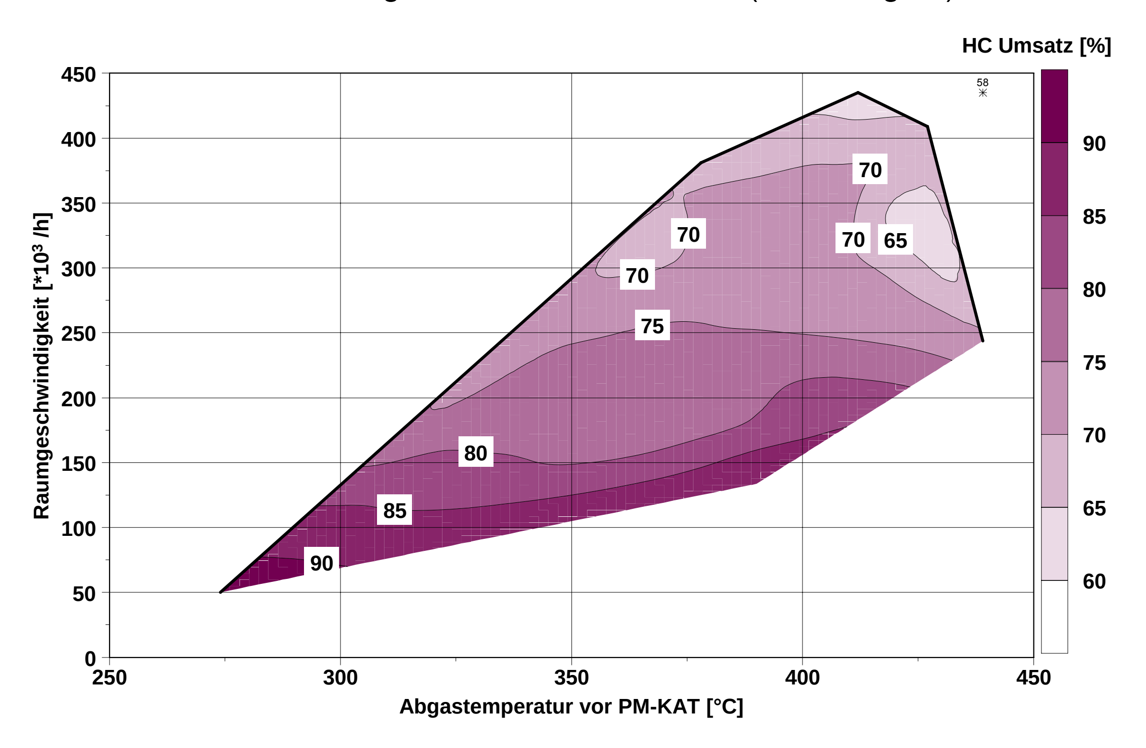


Abbildung 100 **Kohlenwasserstoffumsatz [%] im ESC. Raumgeschwindigkeit durch den Oxidationskatalysator als Funktion der Abgastemperatur.**

Die im ESC ermittelte Kohlenwasserstoff-Konversion (aus FID-Werten, vgl. 3.3.2) liegt zwischen 60 und 90% und ist in Abbildung 100 dargestellt. Der in Abbildung 101 dargestellte NO-Umsatz wurde indirekt über die Differenz aus den gemessenen NO (nach PM-KAT) und NO_x-Werten (vor dem PM-KAT) bestimmt (Messung von NO mit CLD-Analysator vgl. 3.3.1). Der gravimetrisch bestimmte Gesamtpartikelumsatz (Mittelwerte aus je 3 Messungen) lag bei 58/63 % im ESC/ETC, wobei absolute Reduktionsraten von 24 bzw. 45 mg/kWh erreicht wurden.

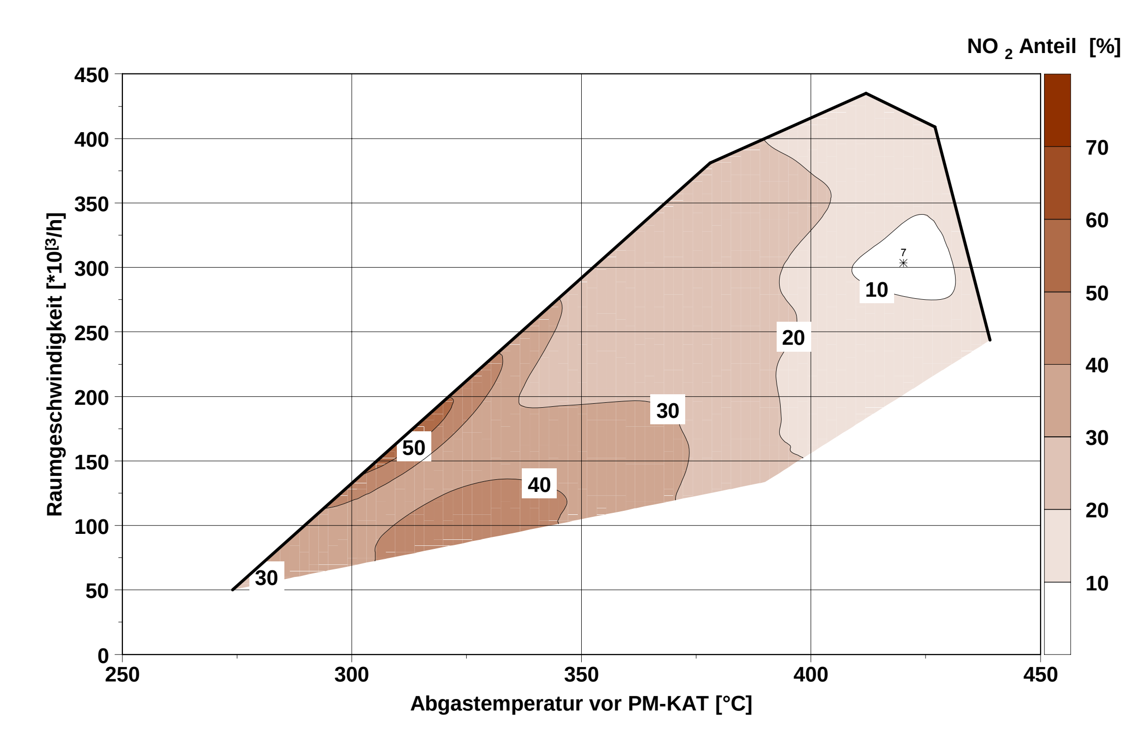


Abbildung 101 **NO_2-Anteil [%] im ESC nach PM-KAT. Raumgeschwindigkeit durch den Oxidationskatalysator als Funktion der Abgastemperatur.**

Der Gegendruck des PM-KAT-Systems lag bei 154 mbar (Volllast Nenndrehzahl). Daher liegen die PM-Emissionen vor dem PM-KAT höher als mit dem serienmäßigen Schalldämpfer, dessen Gegendruck bei etwa 60 mbar liegt. Der transiente Test kann am verwendeten Prüfstand mit Wasserbremse nur näherungsweise wiedergegeben werden.

Emissionen	ESC			ETC		
[mg/kWh]	**vor PM-KAT**	**nach PM-KAT**	**Grenzwerte EuroIV**	**vor PM-KAT**	**nach PM-KAT**	**Grenzwerte EuroIV**
PM	41,5	17,3	20	70,5	25,8	30
HC	90	20	460	140	30	550
CO	360	80	1500	600	90	4000
[g/kWh]						
NO_x	2,9		3,5	3,3		3,5

Tabelle 16 Zusammenfassung der Zyklusergebnisse.

Eine Zusammenfassung der Zyklusergebnisse sowie die entsprechenden EuroIV-Grenzwerte zeigt Tabelle 16. Die EuroIV-Grenzwerte für NO_x, HC, CO sowie PM konnten deutlich unterschritten werden.

Die für die Gravimetrie verwendeten Filterproben wurden einer differenzierten Partikelanalytik unterzogen (Beschreibung vgl. 4.1).

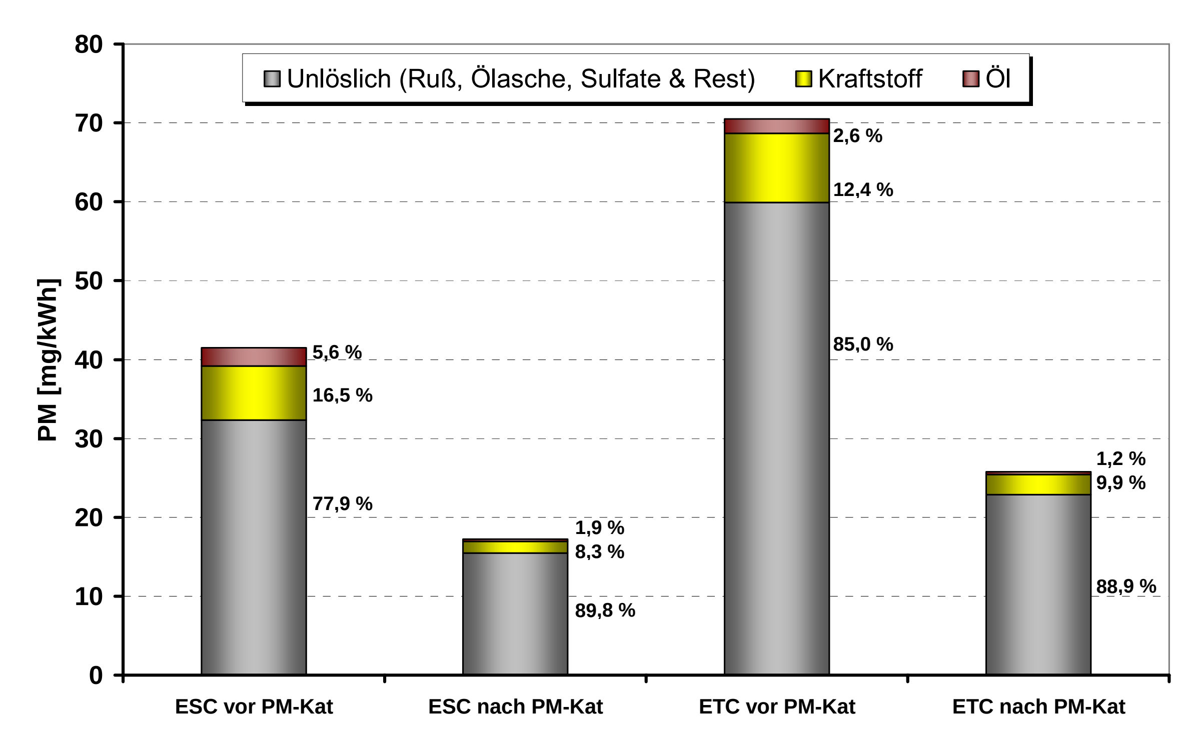


Abbildung 102 Ergebnisse der differenzierten Partikelanalytik im ESC und ETC vor und nach dem PM-KAT-System.

Das Ergebnis der differenzierten Partikelanalytik zeigt Abbildung 102. Es ist eine 70-80 %ige Verminderung der kraftstoffgenerierten Kohlenwasserstoffanteile zu erkennen. Der Anteil der höhersiedenden motorenölgenerierten Kohlenwasserstoffanteile wird zu 85-90 % vermindert. Aufgrund der Streuung der Einzelmesswerte wurden jeweils Mittelwerte aus 4 Messungen gebildet.

Die FSN-Werte (Filter Smoke Number) im ESC wurden mittels zweier Rauchmessgeräte (2x AVL 415S) simultan vor und nach dem PM-KAT-System bestimmt. Die mittels MIRA-Korrelation (5.4) aus den FSN, umgerechnet in $PM_{Ruß}$ [mg/kWh], ermittelten Umsatzwerte zeigt Abbildung 103. Die so berechneten Umsätze lagen zwischen 60 und 70 %.

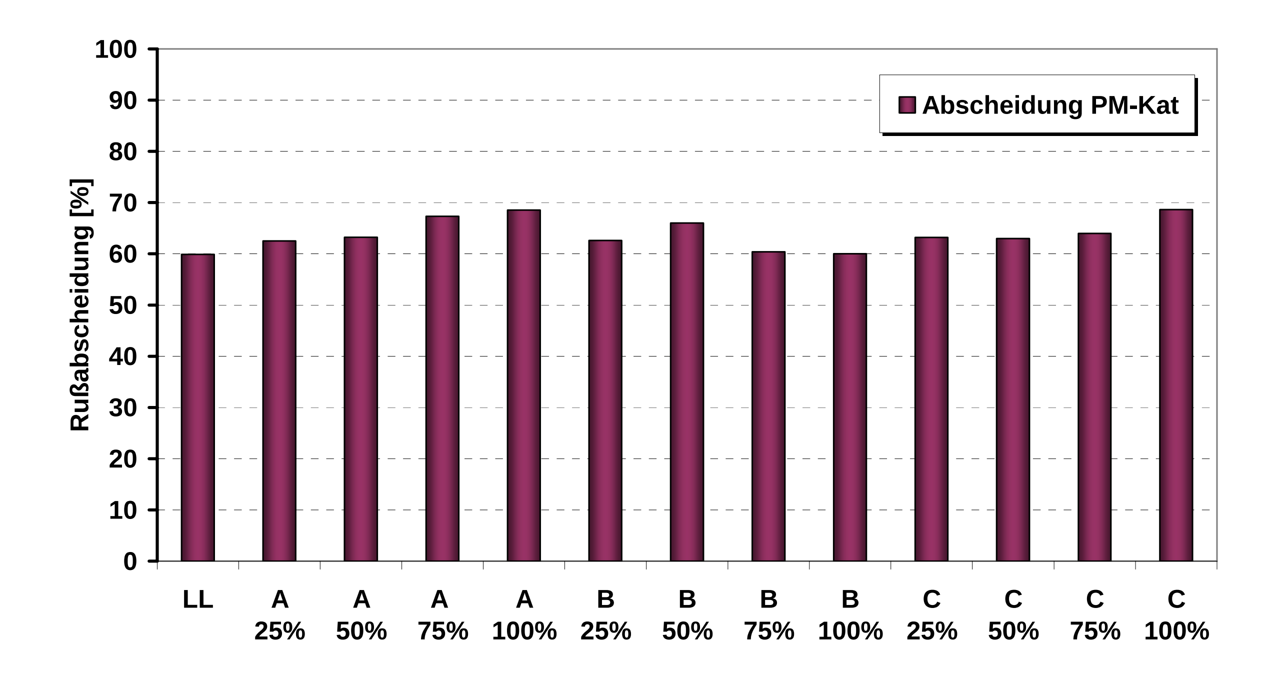


Abbildung 103 Rußumsatz des PM-KAT-Systems im ESC berechnet aus den FSN-Werten (AVL 415S).

Die mittels PASS bestimmten Rußkonzentrationen zeigen die folgenden Abbildungen (103-104). Das Verdünnungsverhältnis des verwendeten Tunnels lag mit Ausnahme des Leerlaufs (q = 48) zwischen 1:5 und 1:14. Die Ruß-konzentrationen wurden entsprechend dem Verdünnungsverhältnis korrigiert und stellen jetzt Rohabgaskonzentrationen dar.

In Abbildung 104 ist die Rußemission vor und nach dem PM-KAT-System im ESC, die mittels PASS bestimmt wurde, zu erkennen. Deutlich auffällig ist die hohe Roh-emission in der zweiten Messstufe (Drehzahl A 100% Last), dies wird durch das „Turboladerloch" sowie das Ansprechverhalten der Wasserbremse (Be-schleunigung aus dem Leerlauf) verursacht. Die Emissionen der anderen ESC-Stufen vor dem PM-KAT liegen zwischen 4 und 10 mg/m^3. Nach dem PM-KAT liegen die Emissionen, mit Ausnahme der Stufe 2, bei 1-2 mg/m^3.

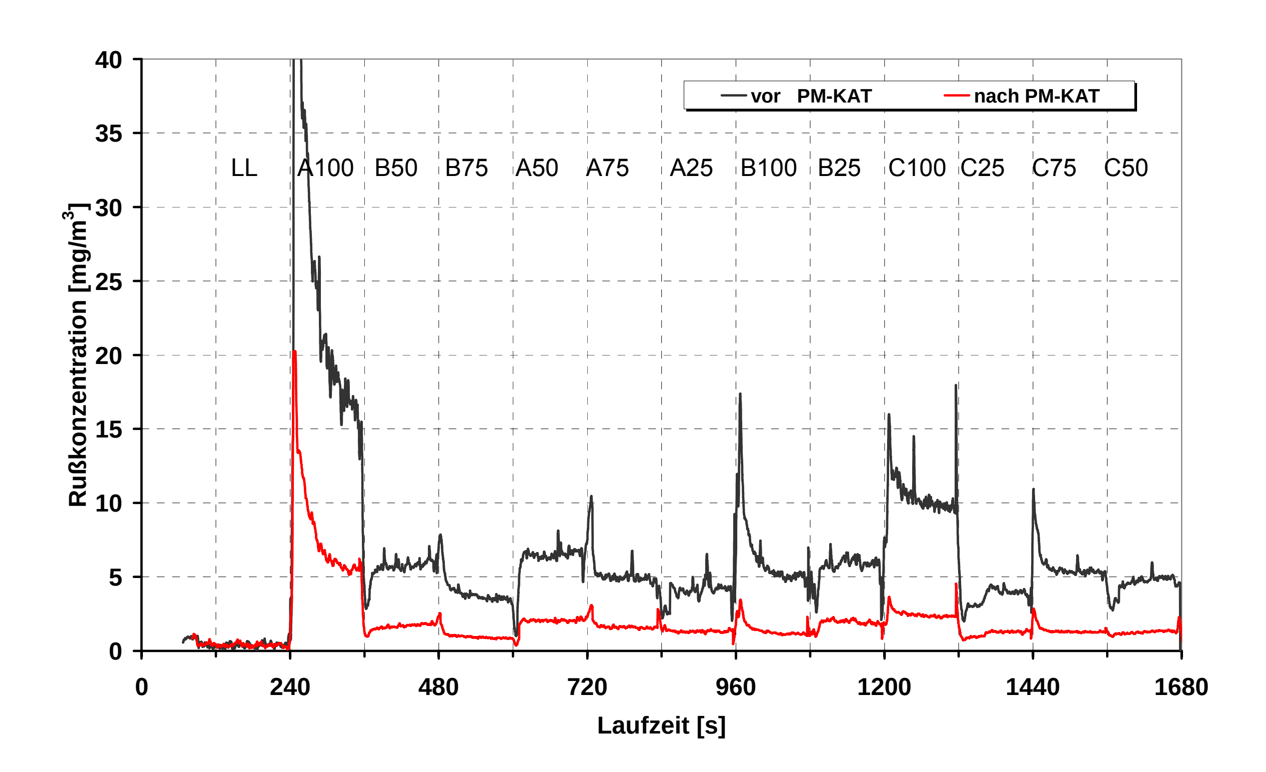


Abbildung 104 Rußkonzentration während des ESC vor und nach dem PM-KAT-System, bestimmt mittels PASS.

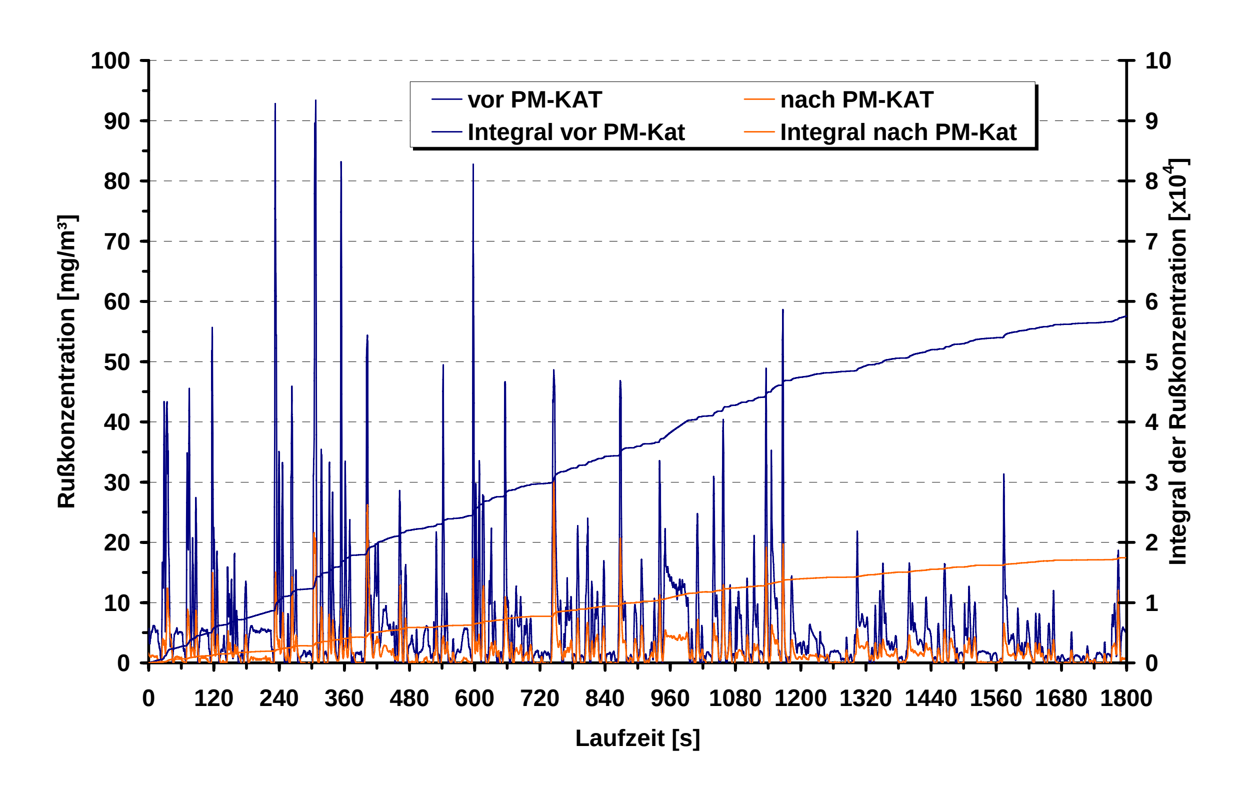


Abbildung 105 Rußkonzentration im ETC vor und nach PM-KAT, bestimmt mittels PASS, sowie integrale Rußkonzentration.

In Abbildung 105 ist die mittels PASS bestimmte Rußkonzentrationsmessung im ETC vor und nach dem PM-KAT-System dargestellt. Die Probennahme und die Abgasverdünnung erfolgten wiederum mittels Verdünnungstunnel. Dieser war auf einen konstanten Verdünnungsfaktor von 1:10 eingestellt. Zusätzlich sind die Integralwerte der Rußkonzentration über den ganzen ETC vor und nach dem PM-KAT-System dargestellt. Es ist eine deutliche Dämpfung der Rußemissionsspitzen nach dem PM-KAT-System zu erkennen. Die mittels Integralwertes bestimmte Abscheidung über den ganzen ETC liegt bei 70 %.

In Abbildung 106 ist der innerstädtische Teil des ETC (0-600 s) als Ausschnittvergrößerung dargestellt. Im innerstädtischen Teil liegt der integrale Rußumsatz bei 80 %. Rußemissionsspitzen nach dem PM-KAT werden stark vermindert. Ein „Blow off" (Reentrainment) von bereits abgeschiedenem Ruß konnte mittels PASS nicht detektiert werden.

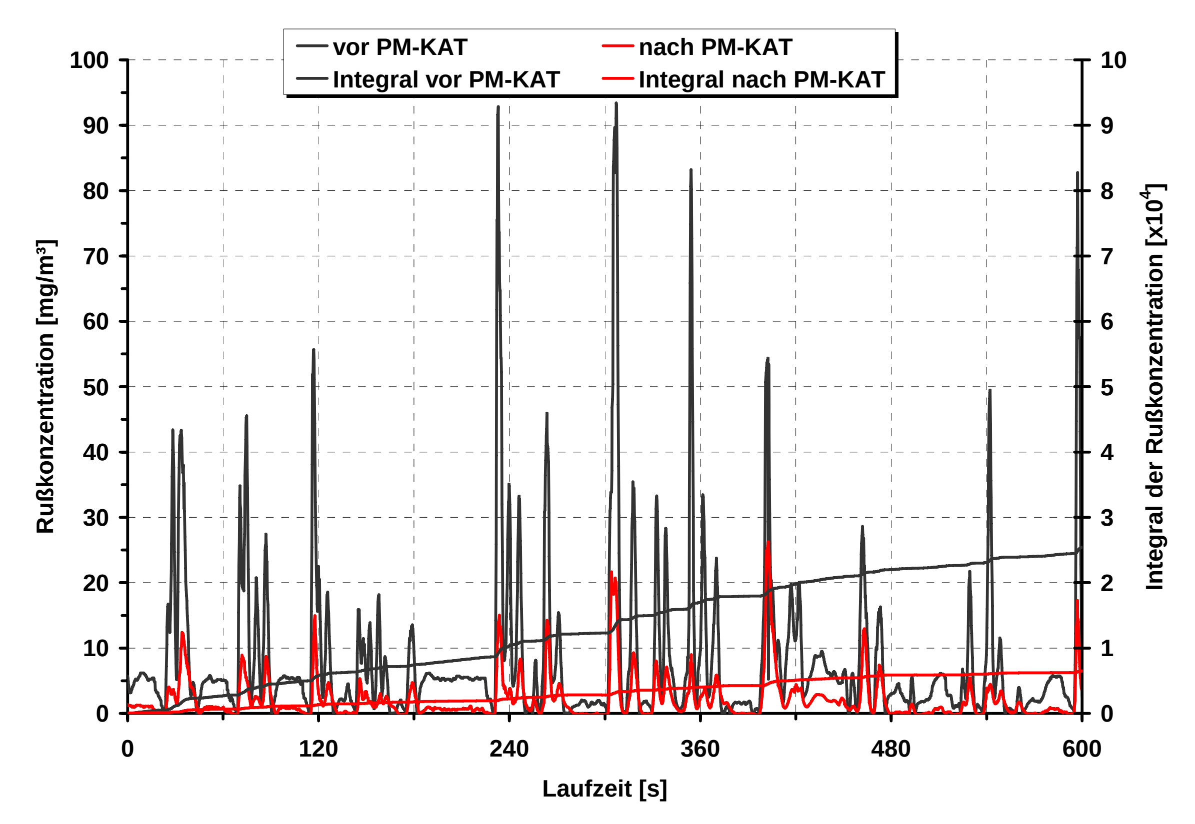


Abbildung 106 Rußkonzentrationsmessung mittels PASS vor und nach dem PM-KAT-System im ETC sowie integrale Rußkonzentrationen (Ausschnitt des innerstädtischer Teils).

In Abbildung 107 ist die gewichtete, anzahlbezogene, normierte und leistungskorrigierte Partikelgrößenverteilung vor und nach dem PM-KAT sowie die

Abscheidungsrate im ESC dargestellt. Das Maximum der Akkumulationsmode liegt vor dem PM-KAT bei 43 nm und nach dem PM-KAT bei 50 nm. Eine eigenständige Nukleationsmode konnte nicht festgestellt werden. Die anzahlbezogene Abscheidung lag im Bereich der Nukleationsmode bei 85 % und im Bereich der Akkumulationsmode zwischen 78 und 85 %.

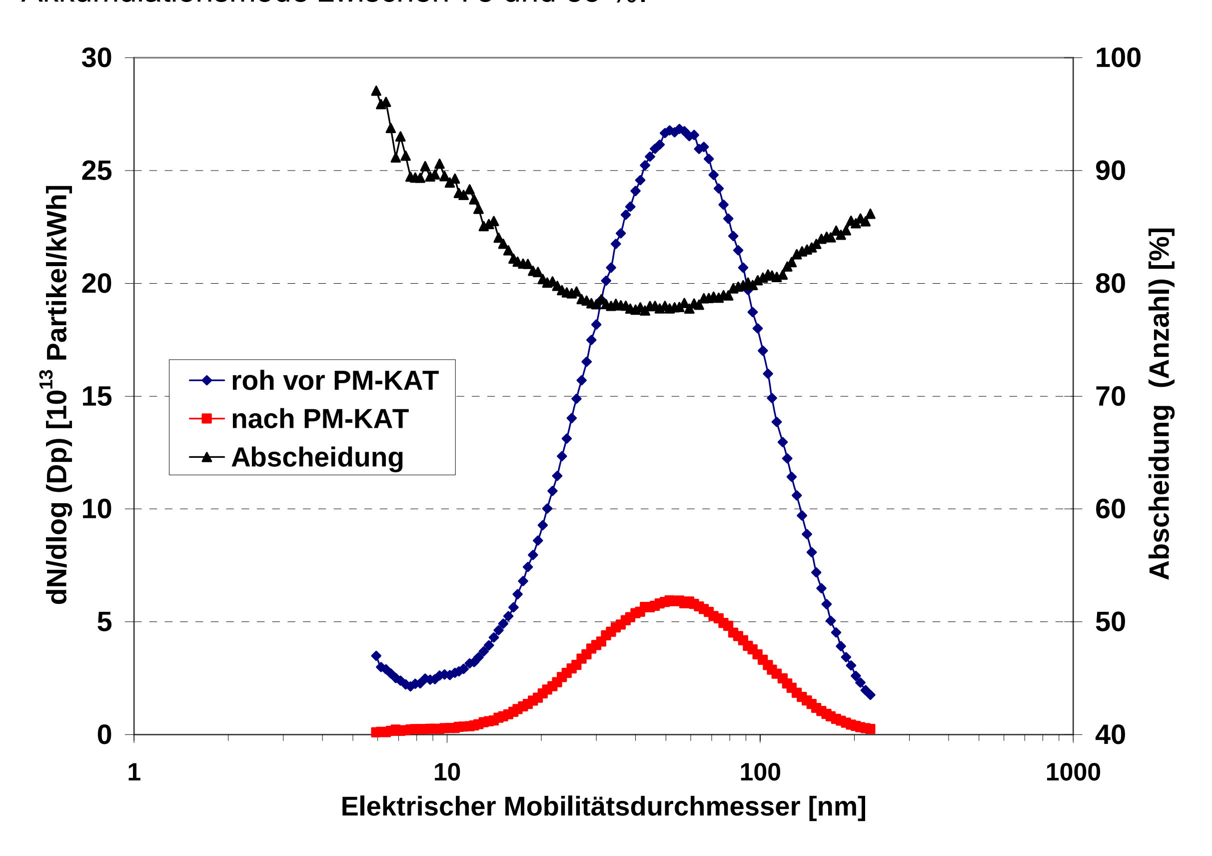


Abbildung 107 Partikelanzahlgrößenverteilung im ESC vor und nach dem PM-KAT sowie Abscheidung ermittelt mit SMPS.

In Abbildung 108 ist ein Vergleich der ermittelten Abscheidegrade im ESC zwischen dem Rauchmessgerät (AVL 415S) dem PASS (Stufenmittelwerte) und SMPS (Stufenmittelwerte im Bereich der Akkumulationsmode) dargestellt. Es ergeben sich zum Teil deutliche Unterschiede zwischen den PASS- und SMPS-Umsätzen, bei Drehzahl B 75 % Last z. B. bis zu 30 % Unterschied in der Abscheidung.

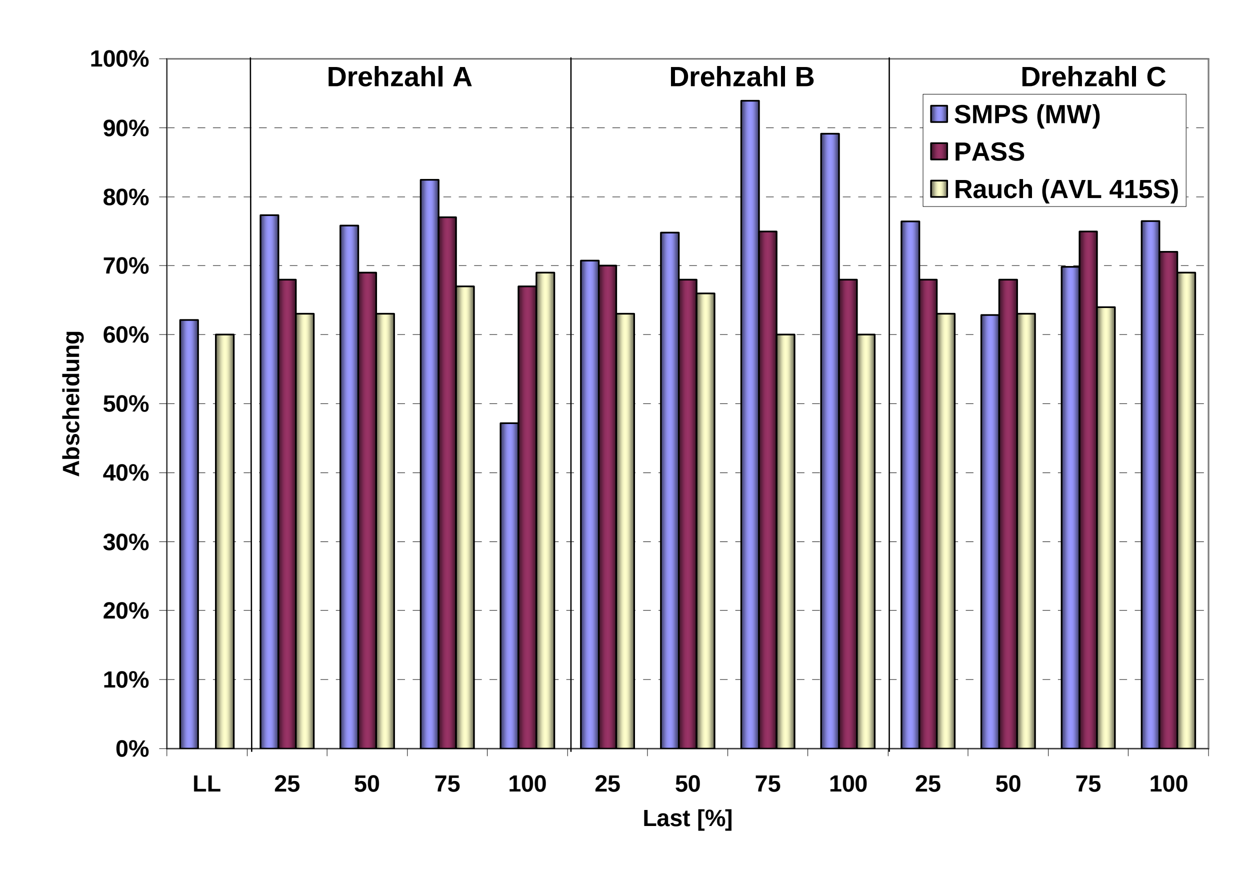


Abbildung 108 Vergleich der ermittelten Abscheidung im ESC zwischen SMPS (Mittelwerte), PASS und Rauchmessgerät (AVL 415S).

8.4.2.5. Diskussion der Ergebnisse mit verschiedenen offenen Abgasnachbehandlungssystemen

In Kapitel 8.4.2.1 wurden verschiedene PM-Kat-Variationen der Fa. Oberland-Mangold hinsichtlich Ihres Partikelreduktionspotentials untersucht. Diese Strukturen bestehen aus einer geprägten und einer glatten Folie (in Streckmetall-ausführung), die spiralförmig zu einer Zellmatrix aufgewickelt werden. Durch die Prägung der Trägerstruktur erfolgt eine mehrfache Umlenkung des Abgasstromes über der Strukturlänge. In der Zellmatrix werden dadurch Radial- und Tangential-Strömungen erzeugt, die den Turbulenzgrad der Strömung erhöhen [111]. Die Partikel werden dabei überwiegend durch Diffusion und Impaktion abgeschieden.

Generell hat sich gezeigt, dass eine Verdopplung der Abscheiderlänge bei den Systemen ohne Mikrokugelbeschichtung von 150 mm auf 300 mm zu einer etwa 20-30 %igen Zunahme der Gesamtpartikelabscheidung führt. Jedoch steigt auch der Abgasgegendruck. Dies führt wiederum zu einer Erhöhung der Rußroh-emission des Motors durch eine Zunahme der AGR-Rate. Wird die Zahl der

Module (bei 150 mm Länge) von einem über zwei parallel auf drei erhöht, steigen Abscheidevolumen und Anströmfläche und der Abgasgegendruck sinkt. Die Abscheidung erreicht bei zwei Modulen Ihr Maximum und sinkt bei drei parallelen Modulen wieder leicht ab. Der Grund für diesen Effekt ist die Kanalgeschwindigkeit (Strömmungsgeschwindigkeit in den Kanälen). Sinkt diese zu weit ab, bildet sich eine laminare Grenzschicht und es werden zu wenig abscheidewirksame Turbulenzen gebildet. Vergleicht man eine mit Mikrokugeln beschichtete Abscheidestruktur mit einer unbeschichteten Struktur, so findet man eine Zunahme der Partikelabscheiderate bei gleicher Länge. Die Mikrokugelbeschichtung (vgl. 8.4.2.2) erhöht die Oberflächenrauhigkeit der Filterstrukturen, damit können sich schneller abscheidewirksame Turbulenzen in der Struktur ausbilden, die die laminare Grenzschicht durchbrechen können. Dies erhöht die Gesamtpartikelabscheiderate um etwa 15 % im Stationärtest. Die Partikelgrößenverteilungsmessung der OM-Struktur mit Streckmetall (3x300, Abbildung 74) zeigt vor dem PM-KAT-System eine stark ausgeprägte Nukleationsmode aus unverbrannten Kraftstoff- und Motorenöltröpfchen (vgl. 8.1.3). Nach dem PM-KAT konnte keine Nukleationsmode gemessen werden. Die vor dem PM-KAT-System vorhandenen Kohlenwasserstofftröpfchen werden durch den Oxidationskatalysator oxidiert. Durch die Verwendung eines schwefelfreien Dieselkraftstoffes (<6 ppm S) konnte weiterhin die Bildung einer Nukleationsmode aus Schwefelsäuretröpfchen nach dem PM-KAT verhindert werden. Bei der Abscheidungskurve wird dementsprechend im Bereich der Nukleationsmode eine nahezu 100 %ige Abscheidung erreicht. Im Bereich der Akkumulationsmode sinkt die Abscheidung auf etwa 60 % mit einem schwach ausgeprägten „Filterloch“ bei etwa 100 nm. Die bei der mit Mikrokugeln beschichteten Struktur bestimmten Partikelanzahlgrößenverteilungen (Abbildung 75) zeigen eine ähnliche Verteilung wie die Struktur ohne Mikrokugelbeschichtung (Abbildung 74), obwohl die Abscheidelänge von 300 auf 150 mm reduziert wurde. Die Nukleationsmode wird durch den Oxidationskatalysator entfernt und die Partikelabscheidung im Bereich der Akkumulationsmode liegt beit etwa 60 bis 65 %. Dies deckt sich mit den Messungen der Gesamtpartikelabscheidung die im ESC bei 72 % lag.

In 8.4.2.2 wurde ein PM-KAT-System der Firma Oberland-Mangold, das in einem seriennahen Schalldämpfer verbaut war vermessen. Die Abscheidestrukturen waren dabei mit einer Mikrokugelbeschichtung versehen. Die Mikrokugelbeschichtung soll die Oberflächenrauhigkeit und damit auch die Partikelabscheidung erhöhen. In [107] konnte gezeigt werden, dass die initiale Erhöhung der Oberflächenrauhigkeit zu einer verbesserten Abscheidung führt. Prinzipiell lässt sich sagen, dass ein direkter Vergleich zwischen den Modulen, die in einem Wechselschalldämpfer verbaut sind (wie in 8.4.2.1) mit Systemen, die in seriennahen Schalldämpfer verbaut sind, nicht direkt möglich ist. Im seriennahen System ist der Bauraum begrenzt und der Abgasstrom wird mehrfach umgelenkt. Dadurch können sich die Strömungsverhältnisse und damit auch die Anströmung der Module verändern.

Die gravimetrische Abscheidung des untersuchten Systems lag bei nur 30/45 % im ESC/ETC. Der verwendete Versuchsmotor wies eine EuroII-Serienauslegung auf und damit eine entsprechend hohe Rohemission im Vergleich zu einem Motor mit EuroIV-Niveau. Erwartungsgemäß konnten deshalb nach dem PM-KAT keine EuroIV-Grenzwerte erreicht werden. Der EuroII-Motor ist nicht für den transienten ETC-Test ausgelegt und weist entsprechend ein relativ hohes Rohemissionsniveau in diesem Test auf. Aufgrund des erreichten Partikelreduktionspotentials wäre es möglich, mit einem Motor in Euro IV-Auslegung die Euro IV-Grenzwerte nach diesem PM-KAT-System zu unterschreiten. Die erzielten Abgastemperaturen und der NO_2-Umsatz scheinen für eine vollständige Oxidation des abgeschiedenen Kohlenstoffes ausreichend.

Die mittels PASS bestimmte Kohlenstoffkonvertierungsrate übertrifft die im ESC gravimetrisch ermittelte Konversion von 30 %. Der Unterschied zum gravimetrischen Ergebnis wird überwiegend durch das nach dem PM-KAT gebildete Sulfat verursacht, das den gravimetrisch ermittelten Summenwert nach dem PM-KAT erhöht.

Bei der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels SMPS wurde im Bereich der Nukleationsmode eine teilweise „negative“ Abscheidung erreicht. D.h. die Nukleationsmode war in diesem Bereich nach dem PM-KAT-System höher als vor dem PM-KAT. Vermutlich handelt es sich hierbei um flüssige Partikel (Tröpfchen), die vor dem PM-KAT-System überwiegend aus Kohlenwasserstoffen und danach

aus Schwefelsäure bestehen. Bei der Untersuchung des Langzeitverhaltens der Partikelgrößenverteilung vor und nach dem PM-KAT-System (in Abbildung 88 und Abbildung 89) ist eine Abnahme der Nukleationsmode über die Messzeit zu erkennen. Dies wird durch die leichte Temperaturzunahme im Verdünnungstunnel verursacht, wobei verdampfte Kohlenwasserstoff- bzw. Schwefelsäuretröpfchen nicht mehr vollständig kondensieren.

In 8.4.2.3 wurden verschiedene Längen von PM-KAT-Abscheidemodulen der Firma EMITEC untersucht. Bei einer Verdopplung der Abscheidelänge erhöht sich die gravimetrische Abscheidung um etwa 25 %. Wie bereits erwähnt führt eine Erhöhung der Abscheidelänge zwangsläufig zu einer Erhöhung des Abgasgegendruckes und damit zu einer Zunahme der Rohemission. Diese erhöhte Rohemission wird durch eine Verdopplung der Abscheidelänge nicht vollständig aufgefangen, deshalb führt die Verdopplung der Abscheidelänge nur zu einer 25 %igen Reduzierung der Partikelemission. Die Turbulenzen die zu einer Ablenkung und damit Abscheidung der Partikel führen sind in Einlaufbereich der Abscheidestrukturen am größten. Dementsprechend ist die Abscheidung im Einlaufbereich der Struktur am größten.
Ein erhöhter Abgasgegendruck führt zu einer Zunahme des Kraftstoffverbrauches. Es muss somit ein Optimum zwischen notwendiger Abscheidung und Abgasgegendruck und damit Kraftstoffverbrauch gefunden werden. Weiterhin spielen natürlich der zur Verfügung stehende Bauraum für den Schalldämpfer und die Kosten eine Rolle. In diesen Fall hat sich für ein System mit 150 mm Länge das Optimum ergeben. Von den Systemen mit 225 mm und 300 mm Länge wurden die anzahlbezogene Partikelgrößenverteilung und daraus die Abscheidung bestimmt. In beiden Fällen ist vor dem PM-KAT-System eine ausgeprägte Nukleationsmode zu erkennen. Diese ist nach dem PM-KAT-System um 80 – 95 % reduziert. Aufgrund des geringen Schwefelgehaltes des verwendeten Dieselkraftstoffes von 7 ppm werden in diesem Fall nur wenig Schwefelsäuretröpfchen gebildet. Die anzahlbezogene Abscheidung im Bereich der Akkumulationsmode steigt vom PM-KAT-System mit 225 Länge (BC 225) zum System mit 300 mm Länge (BC 300) von 60-70 % auf 70-80 % an. Dies korreliert gut mit der beobachteten Zunahme der gravimetrischen Gesamtpartikelabscheidung. Bei dem PM-KAT-System mit

einer Länge von 300 mm (BC 300) wurde die Kohlenstoffkonzentration vor und nach dem PM-KAT im ESC bestimmt.

In Abbildung 95 sind die verdünnten Kohlenstoffemissionen, die mittels PASS ermittelt wurden dargestellt. Bei den drei Volllastpunkten erhält man die höchsten Emissionen, da bei diesen Punkten die Verdünnung am geringsten ist (ca. 1:5). Aus den Spannungssignalen in Abbildung 95 wurden Konvertierungsraten ermittelt, die in Abbildung 96 dargestellt sind. Da die Verdünnung bei der Messung vor und nach dem PM-KAT-System gleich war, kürzt sich diese bei der Ermittlung der Konvertierungsraten heraus. Man erkennt in Abbildung 96 die höchsten Konvertierungsraten bei den Volllastpunkten. Bei diesen Punkten hat man die höchsten Emissionen (vgl. Abbildung 95), die höchsten Abgasmassenströme und damit Raumgeschwindigkeiten durch den Abscheider und die höchsten Abgastemperaturen (vgl. Abbildung 91, weiße Punkte). Mit Referenzbetriebsstoffen wurde bei dem PM-KAT-System mit 300 mm langen Abscheidern (BC 300) eine Partikelgrößenverteilungsmessung durchgeführt (Abbildung 97). Diese Untersuchungen wurden jedoch an einem anderen Motor mit leicht unterschiedlichen Emissionen durchgeführt. Es hat sich aber gezeigt, dass durch die Verwendung von Referenzbetriebsstoffen die Bildung der Nukleationsmode nach dem PM-KAT-System unterdrückt werden konnte. Durch den geringen Schwefelgehalt des Referenzdieselkraftstoffes von <4 ppm (untere Nachweisgrenze) wird hier keine Nukleationsmode aus Schwefelsäuretröpfchen gebildet. Die Abscheidung ist für Partikel <10 nm nahezu 100 %. Im Bereich der Akkumulationsmode liegt die Abscheidung im Bereich zwischen 60 und 70 %. Vergleicht man die Partikelgrößenverteilungsmessungen des BC-300-Systems von Abbildung 94 mit der von Abbildung 97, so fällt auf, dass die Abscheidung im Bereich der Akkumulationsmode bei Abbildung 97 etwa 10 % niedriger ist als bei Abbildung 94. Dies liegt an den unterschiedlichen Rohemissionsniveaus der verwendeten Motoren. Dieses ist beim ersten Motor (aus Abbildung 94) etwa 30 % niedriger als beim Motor, der für die Messung mit Referenzbetriebstoffen bei Abbildung 97 verwendet wurde.

Die gravimetrisch ermittelten Umsätze lagen bei 58/63 % im ESC/ETC (BC 300). Der Gegendruck über dem PM-KAT-System lag bei 154 mbar (Volllast Nenndrehzahl). Die absoluten gravimetrischen PM-Emissionen lagen bei 17/26 mg/kWh

(ESC/ETC) und unterschreiten damit die EuroIV-PM-Grenzwerte von 20/30 mg/kWh.

In 8.4.2.4 wurde ein EMITEC-PM-KAT-System, das in einem seriennahen Schalldämpfer verbaut war, vermessen. Wie bereits erwähnt, sind Ergebnisse aus Wechselschalldämpfersystemen nicht direkt mit kompakten Schalldämpfersystemen vergleichbar.

Der NO_2-Umsatz über den Oxidationskatalysator lag bei maximal 50 %. Aufgrund des temperaturabhängigen NO/NO_2-Gleichgewichts geht die NO_2-Konzentration bei Temperaturen über 300°C zurück. Der höchste Umsatz von 50 % wird bei etwa 325°C und einer Raumgeschwindigkeit von 150000 h^{-1} erreicht. Da die Messung der NO_2-Konzentration bauartbedingt nach PM-KAT erfolgte, hat ein Teil des NO_2 schon mit dem Kohlenstoff reagiert. Der Kohlenwasserstoff- und CO-Umsatz über den Oxidationskatalysator lag im Bereich zwischen 60 und 90 %. Der Umsatz der gasförmigen Emissionen geht bei höheren Kanalgeschwindigkeiten, trotz höherer Temperaturen, zurück. Die Kontaktzeit zwischen dem Abgas und der Katalysatoroberfläche nimmt mit zunehmender Kanalgeschwindigkeit ab.

Die differenzierte Partikelanalytik zeigt eine 70-80 %-ige Verminderung der kraftstoffgenerierten Kohlenwasserstoffe. Die motorenölgenerierten Kohlenwasserstoffe werden zu 85-90 % vermindert. Der Umsatz für die kraftstoffgenerierten Kohlenwasserstoffe ist leicht höher. Die längerkettigen motorenölgenerierten Kohlenwasserstoffe werden teilweise gecrackt und in kürzerkettige Kohlenwasserstoffe umgewandelt, die dann fälschlicherweise dem Kraftstoff zugeordnet werden (vgl. 4.1). Die mittels der Rauchmessgeräte im ESC bestimmten Umsätze liegen zwischen 60 und 70 %. Dies korreliert gut mit dem gravimetrisch ermittelten Wert. Mittels PASS wurden im ESC Umsätze zwischen 65 und 75 % bestimmt. Der im ETC bestimmte integrale Umsatzwert lag bei 70 %. Da das PASS-System nur den Umsatz an EC detektiert, liegen hier die wirklichen Umsatzwerte höher als die gravimetrisch bestimmten Werte, da nach dem PM-KAT-System gebildete Sulfate den gravimetrischen Umsatzwert verringern.

Die mittels SMPS bestimmten Abscheideeffizienzen lagen zwischen 60 und 90 %. Ausnahme war die Drehzahl A 100 % Last, hier lag die Abscheideeffizienz nur bei 50 %. Weiterhin verringert das verwendete PM-KAT-System die gasförmigen HC- und CO-Emissionen um bis zu 90 %.

Die in Abbildung 108 erhaltenen Unterschiede erklären sich durch die Unterschiedlichkeit der erfassten Messwertgrößen. Mit dem SMPS werden Anzahlkonzentrationen bestimmt, wohingegen der PASS massenbezogene Messwerte für elementaren Kohlenstoff ausgibt. Das SMPS bestimmt nur Anzahl und Größe (elektrischer Mobilitätsdurchmesser) der Partikel unabhängig von der Art (Tröpfchen bzw. fester Kern) und Zusammensetzung (Kohlenstoff, Wasser, Schwefelsäure, Kohlenwasserstoffe) der Partikel.

8.5. Chemische Charakterisierung von Dieselabgaspartikeln

Im Folgenden werden verschiedene Methoden zur chemischen Charakterisierung von Dieselabgaspartikeln vorgestellt und erprobt.

8.5.1. Elementaranalysen

Im Rahmen einer Messkampagne am Institut für Wasserchemie (TU München) im Mai 2001 wurden verschiedene analytische Methoden angewendet, um die elementaren Nichtkohlenstoffanteile in Dieselabgaspartikeln zu bestimmen. Zum Einsatz kamen TXRF und ICP-MS. Die Probenvorbereitung orientierte sich dabei an folgenden Arbeiten [44, 112 und 113].

Probennahme:

Die Probennahme erfolgte am Motorenprüfstand mittels eines Verdünnungstunnels (NOVA, Mikrotrol 4). An einem EuroIV-Versuchsmotor (MAN-D0836) mit Standardeinstellungen wurde bei verschiedenen konstanten Lastpunkten (1800 min^{-1}, 1210 Nm, 605 Nm und 302 Nm) für 15 min Abgas auf Celluloseacetatfiltern (Sartorius, 3µm PG, 70 mm Ø) gesammelt. Es wurde ein Dieselkraftstoff mit einem Schwefelgehalt von 7 ppm verwendet. Die Zusammensetzung des verwendeten Motorenöls (Shell Rimula Ultra) findet sich in Tabelle 10. Es wurden insgesamt 6 Filterproben (je 2 pro Lastpunkt) gesammelt. Die Beladung lag hierbei etwa im Bereich von 0,5 mg.

Probenvorbereitung:

Die Filter wurden halbiert. Eine Filterhälfte wurde in einer Kunststoffzelle mit 1 ml 30 % H_2O_2 (Fluka), 5 ml 65 % HNO_3 (Fluka, subboiled) sowie 10 µl eines Ga-Standards (1 mg/l) versetzt und dann mittels Mikrowelle (Berghof, DAP-30) aufgeschlossen. Je 10 µl der aufgeschlossenen Proben wurden für eine TXRF-

Bestimmung (Atomika, EXTRA IIa) auf einem Quarzprobenträger aufgebracht; der Rest der Lösung wurde für die ICP-MS-Bestimmung (Perkin Elmer, ELAN 6100) verwendet.

Aus der zweiten Filterhälfte wurde ein Aliquot (6mm Ø) entnommen. Dieses Aliquot wurde auf einem Quarzprobenträger, der mit 10 µl Ga Standard (1mg/l) versetzt war, mittels Carbowax fixiert. Die so beladenen Probenträger wurden nach der Trocknung der Plasmaveraschung (Plasmaverascher 100E, Technics Plasma) zugeführt. Die veraschten Proben wurden mittels TXRF vermessen. Es wurden jeweils die Mittelwerte aus zwei bis drei Messungen gebildet.

Ergebnisse:

In Abbildung 109 und Abbildung 110 ist die Elementarzusammensetzung der häufigsten Nichtkohlenstoffbestandteile der untersuchten Filterproben dargestellt. Erwartungsgemäß können die leichten Elemente Phosphor und Schwefel nur schwer detektiert werden.

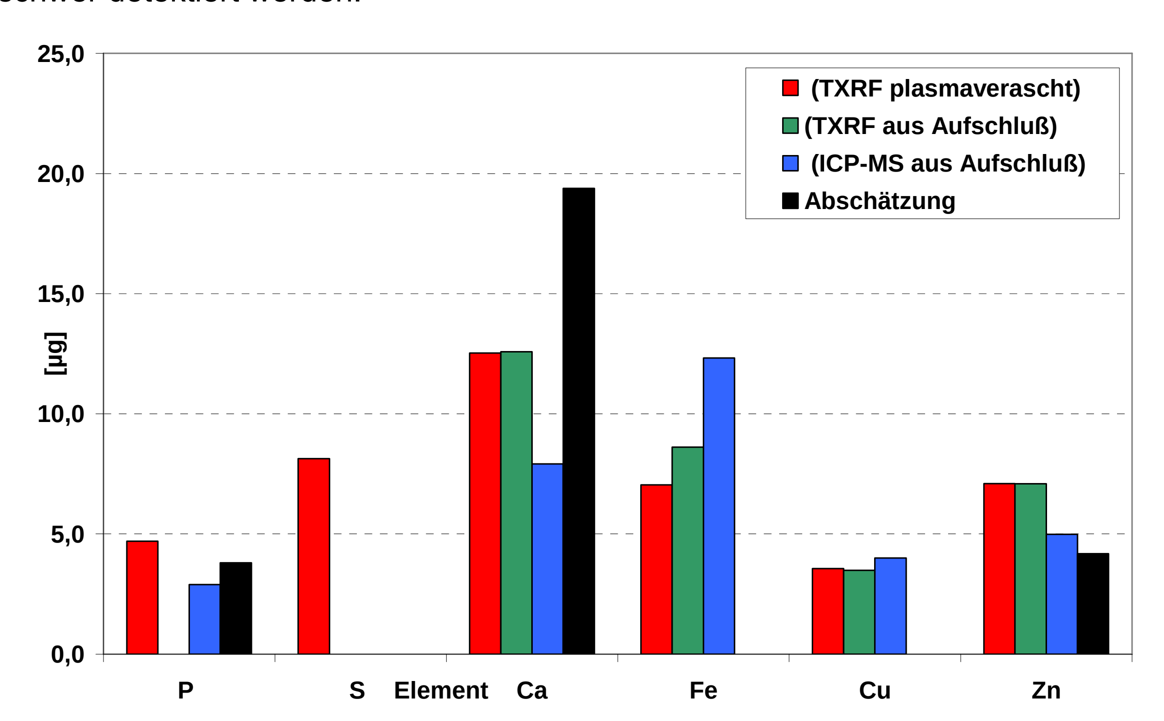


Abbildung 109 Elementarzusammensetzung der wichtigsten Nichtkohlenstoff-bestandteile von Dieselabgaspartikeln. Methodenvergleich für Filter 1/2, Motor: 1800m^{-1}, 100 % Last, Sammelzeit 15 min. Theoretische Abschätzung für Ölverbrauch von 0,05 g/kWh.

Bei der Probenvorbereitung ist eine gute Übereinstimmung zwischen der Plasma-veraschung und dem Mikrowellen-Säure-Aufschluß bei der Untersuchung mittels

TXRF zu erkennen. Bei Vergleich zwischen TXRF und ICP-MS sind Abweichungen von bis zu 35 % zu erkennen. Ausgehend von einem theoretischen Ölverbrauch von 0,05 g/kWh und den bekannten Anteilen an Phosphor, Schwefel, Calcium und Zink im verwendeten Motorenöl wurde eine Abschätzung der theoretischen Anteile dieser Komponenten auf dem Filter unternommen. Die Abschätzung weicht um bis zu 50 % von den gemessenen Werten ab, wobei bei 1800 min^{-1} und 100 % Last die Calciumemission überschätzt und die Zink und Phosphoremission unterschätzt werden.

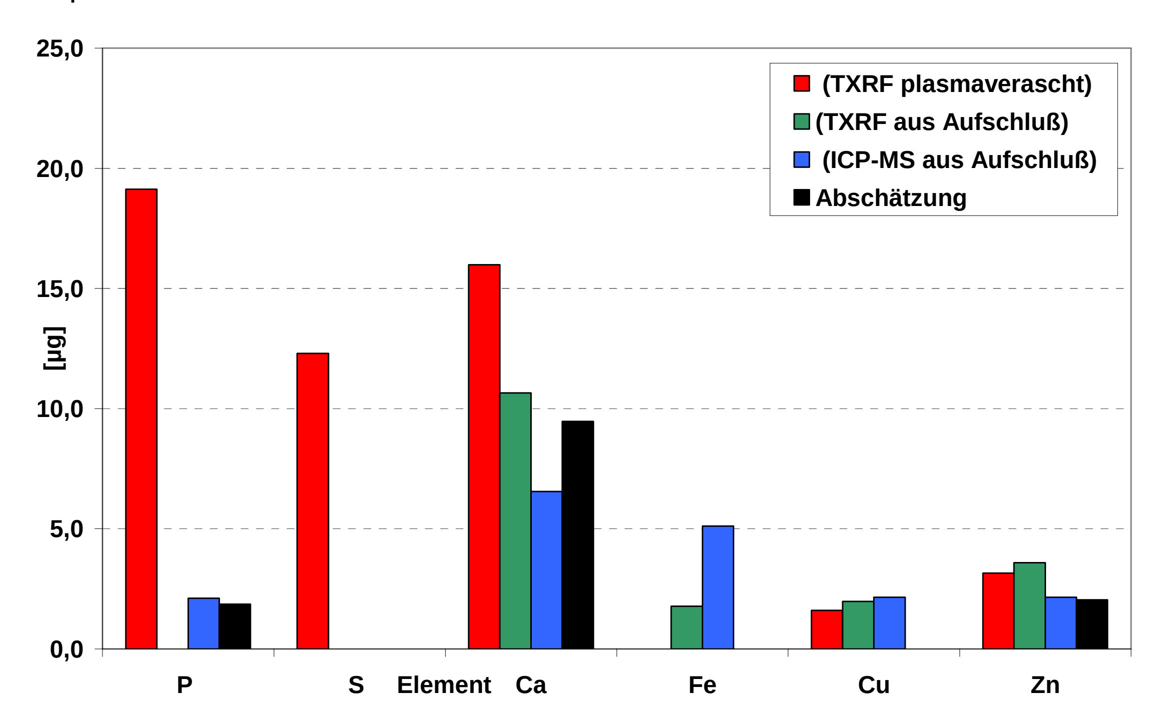


Abbildung 110 Elementarzusammensetzung der wichtigsten Nichtkohlenstoffbestandteile von Dieselabgaspartikeln. Methodenvergleich für Filter 3/4, Motor: 1800m^{-1}, 50 % Last, Sammelzeit 20 min. Theoretische Abschätzung für Ölverbrauch von 0,05 g/kWh.

In Abbildung 110 ist die Elementarzusammensetzung der wichtigsten Nichtkohlenstoffbestandteile beim Motorbetriebspunkt 1800 min^{-1} und 50 % Last dargestellt. Die Calciumemission bewegt sich im Bereich zwischen 8 µg (für ICP-MS Aufschluß) und 17 µg (TXRF). Eisen konnte in dieser Probe mittels TXRF und Plasmaveraschung nicht detektiert werden. Beim Mikrowellendruckaufschluß lag der Wert bei 2 µg für die TXRF und 5 µg für die ICP-MS. Kupfer wurde in Mengen zwischen 1,6 und 2,1 µg detektiert. Zink wurde in der Probe zwischen 2,2 und 3,2 µg gefunden.

8.5.2. Bestimmung des Sulfatanteils

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine verbesserte Methode zur Bestimmung des Sulfatanteils von Dieselabgaspartikeln auf Filterproben entwickelt. Diese Methode wurde von der entsprechenden Fachabteilung zu einer MAN-internen Anweisung (Norm) weiterentwickelt [114]. Bei dieser Methode erfolgt der Extraktionsvorgang der Filterproben mittels ASE (Dionex ASE 200). Die mit Dieselabgaspartikeln beladenen Filter werden gerollt und in Stahlzylinder verbracht. Die Filterproben werden dann in der ASE bei 100°C und 100 bar mit hochreinem Wasser für 10 min extrahiert. Der Extraktionszyklus wird einmal wiederholt. Der gewonnene Extrakt wird in einem Messkolben auf 50 ml aufgefüllt. Der Gehalt an Anionen der Lösung wird ionenchromatographisch bestimmt. 50 µl der Lösung werden mittels Autosampler in den Ionenchromatographen (Dionex DX 500) verbracht. Die einzelnen Parameter sind wie folgt:

Säule: Vorsäule AG11 und Trennsäule AS11 mit ASR

Gradientenprogramm: Eluent KOH, Durchfluss 0,25 ml/min

Chromatographisches Modul: Ofentemperatur 35°C, Suppressor: ASRS mit elektrochemischem Modus („Recycle Modus").

Detektor: Leitfähigkeit. Datenaufnahme 8 min, externe Kalibrierung mit zwei Wiederholungen, Auswertung über die Fläche, Kurventyp linear.

Als Extraktionsmittel wird, wie beschrieben, Reinstwasser eingesetzt. Bei einem höheren Rußanteil der INSOF-Partikelfraktion wird aufgrund der Unpolarität des Rußes, in [43] empfohlen, zum Lösen ein Wasser/Isopropanolgemisch (60/40) einzusetzen, um die Oberflächenspannung des Wassers herabzusetzen. Damit soll eine optimale Benetzung der Partikel erreicht werden. Vergleichende Versuche zwischen Wasser/Isopropanol und reinem Wasser ergaben jedoch keine Unterschiede bei der Sulfatbestimmung [115].

8.5.3. Bestimmung des organisch löslichen Anteils

Im Rahmen dieser Arbeit wurde, neben einer verbesserten Methode zur Sulfatbestimmung, auch eine verbesserte Methode zur Bestimmung des organisch löslichen Anteils von Dieselabgaspartikeln auf Filterproben entwickelt. Die Methode wurde ebenfalls von der entsprechenden Fachabteilung zu einer MAN-internen Anweisung (Norm) weiterentwickelt [116].

Mit Dieselabgaspartikeln beladene Filter werden gerollt und in Stahlzylinder verbracht. Diese Proben werden mittels Dichlormethan in der ASE (Dionex ASE 200) bei 80°C und 100 bar für 5 min extrahiert. Die beladenen Filter werden vor und nach der Extraktion im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Gewichtsdifferenz entspricht dem organisch löslichen Anteil. Der Gewichtsverlust eines Blindfilters ist dabei zu berücksichtigen.

Der mittels ASE gewonnene Extrakt kann zur Bestimmung des Öl-/Kraftstoffverhältnisses in der organisch löslichen Phase herangezogen werden. Die Methode ist in [37] beschrieben.

Eine quantitative Auswertung im Bezug auf den ermittelten SOF-Anteil ist aufgrund verschiedener Messunsicherheiten nicht möglich. Deshalb beschränkt man sich bei der Auswertung des Chromatogramms nur auf das normierte Flächensignal, d. h. das Flächensignal wird als 100 % gesetzt und entsprechend der in [37] beschriebenen Methode dem Öl/Kraftstoffverhältnis zugeordnet.

8.5.4. Probenahme im Abgasstrang

Die physikalische und chemische Charakterisierung erfordert oft große Mengen Dieselabgaspartikeln. Ziel war die Entwicklung eines Sammelsystems von Dieselabgaspartikeln direkt im Abgasstrang von Dieselmotoren mit niedrigen Rußemissionen (EuroIV).

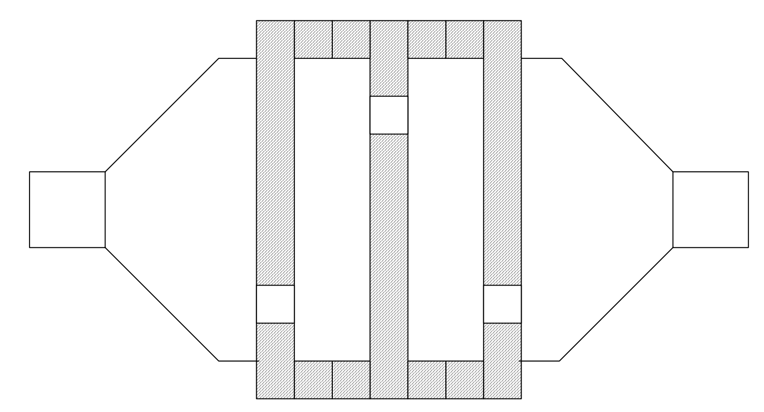


Abbildung 111 Wechselschalldämpfer mit Prallplatten und Distanzringen zur Rußsammlung.

Zu diesem Zweck wurde das zur Charakterisierung von verschiedenen Katalysatoren verwendete Wechselschalldämpfergehäuse (vgl. Abbildung 90) mit 3 Prallplatten (mit sichelförmigen Einschnitt) sowie entsprechenden Distanzringen

versehen.Das gereinigte saubere Wechselschalldämpfersystem wurde an einem MAN-D0836-LF40-EuroIV-Versuchsmotor hinter dem Serienschalldämpfer aufgebaut. Über Nacht wurden 42 ESC-Tests (ca. 21 h) gefahren. Nach dem Abkühlen des Systems wurde der an den Wänden des Schalldämpfers abgeschiedene Ruß mittels eines Gummiwischers aufgesammelt. Mit dieser Methode konnten etwa 500 mg Dieselabgaspartikel an einem EuroIV-Motor gesammelt werden.

8.5.5. Bestimmung der CHNSO-Anteile

Es wurde die Elementzusammensetzung CHNSO von verschiedenen Rußproben untersucht.

Die Analysen wurden von der Firma HEKATECH GmbH (Wegberg) durchgeführt (Analysator HEKATECH Euro EA CHNSO). Es wurden jeweils 3 Analysen durchgeführt, aus denen Mittelwerte gebildet wurden. Die Ergebnisse der Untersuchungen verschiedener Rußproben zeigen Abbildung 112 und Abbildung 113.

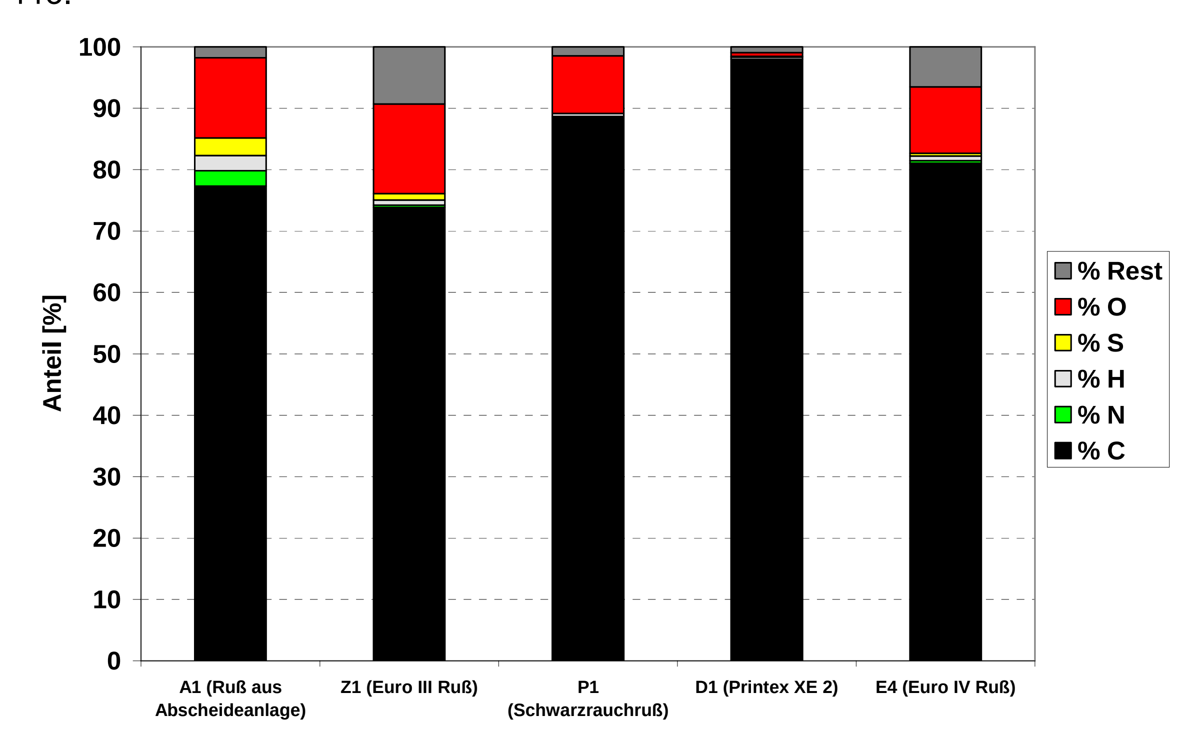


Abbildung 112 CHNOS Anteile verschiedener Rußproben.

Im Folgenden werden die Quellen der einzelnen Rußproben in Abbildung 112 beschrieben.

A1 (Ruß aus Abscheideanlage alt): Bei dieser Probe handelt es sich um eine Rußprobe aus einer elektrostatischen Sammelabscheideanlage, die dazu dient, die Rußpartikel aus dem Abgas der gesamten Motorenprüfstande der Motorenvorentwicklung abzuscheiden.

Z1 (EuroII-Ruß): Diese Probe wurde aus einem Partikelfilter aus Cordierit entnommen, der an einem EuroII-Motor (D2866 LUH 22, 191 kW) auf einem Motorenprüfstand bei Schwachlast mit Dieselruß beaufschlagt worden war.

P1 (Schwarzrauchruß): Dieser Ruß wurde an einem MAN-D2876-EuroIII-Motor gesammelt (1125 min^{-1}, 500 Nm, Sammelzeit ca. 3 h). Durch eine erhöhte AGR-Rate, die über eine Abgasklappe eingestellt wurde, wurde die Rußemission des Motors „künstlich“ erhöht (Schwärzungszahl 5). Es handelt sich deshalb um keinen „typischen“ EuroIII-Ruß.

D1 (Printex XE 2): Hierbei handelt es um einen synthetischen Flammruß der Firma Degussa.

E4 (EuroIV Ruß): Dieser Ruß wurde an einem EuroIV-Versuchsmotor (D0836 LF 40) in einem PM-KAT-System während transientem Motorbetrieb (ETC) gesammelt.

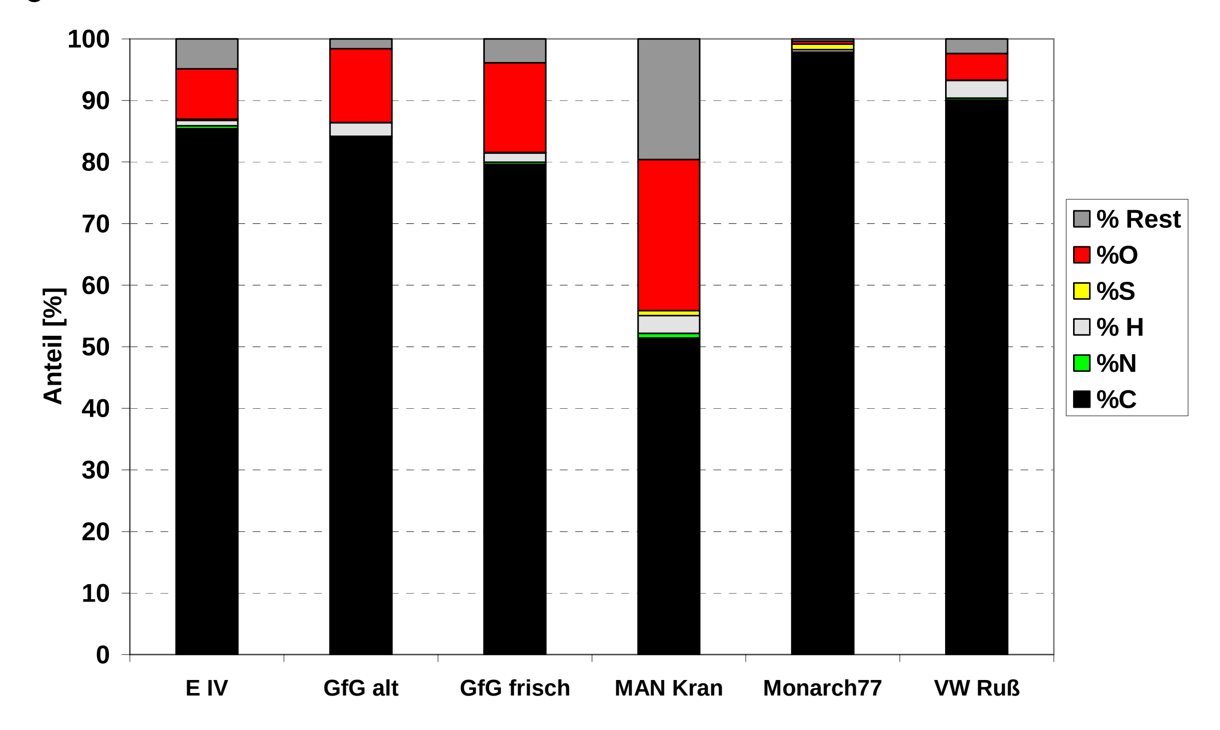


Abbildung 113 CHNOS Anteile verschiedener Rußproben.

Die Quellen der einzelnen Rußproben in Abbildung 113 werden im Folgenden beschrieben.

E IV: Hierbei handelt es sich um eine Rußprobe eines MAN-D0836-LF-40-Versuchsmotors mit EuroIV-Einstellung. Die Probe wurde mit dem in 8.5.4 beschrieben Verfahren gesammelt. Es wurden dabei über Nacht 42 ESC-Tests hintereinander gefahren.

GfG alt und frisch: Hierbei handelt es sich um Ruß, der von einem Graphitfunkenrußgenerator (GfG 1000, Fa. PALAS, Karlsruhe) erzeugt und thermophoretisch gesammelt wurde. Der alte GfG-Ruß lagerte etwa 1 Jahr, der frische wurde 2 Wochen nach der Probennahme vermessen. GfG-Ruß wird als Modellsubstanz für Dieselruß eingesetzt, da die physikalischen Eigenschaften weitgehend denen von Dieselruß entsprechen [117].

MAN-Kran: Dieser Ruß wurde von einem alten Kran (Motor MAN-D1246 MV3A, 8,3 l, Baujahr 1978) gewonnen, der im Leerlauf betrieben wurde.

Monarch77: Hierbei handelt es sich um einen synthetischen Flammruß. (Cabot Corporation)

VW-Ruß: Dieser Ruß wurde im Leerlaufbetrieb an einem VW Transporter (TDI 1,9 l, Besitzer IWC) thermophoretisch gesammelt.

8.5.6. Analyse einer Rußprobe durch VW

Eine mittels der in Kapitel 8.5.4 beschriebenen Methode gesammelte Rußprobe wurde von VW (Dr. B. Stoffregen, Dr. E. Schriever, Analytischer Service, Wolfsburg) analysiert. Im Folgenden werden die verwendeten Methoden beschrieben, sowie die ermittelten Ergebnisse präsentiert.

1. Gaschromatographische Bestimmung der Kraftstoff/Schmierölanteile (SOF):

Die Bestimmung der SOF wurde entsprechend der beiden IP-Normen 442/99 und 443/99 durchgeführt. Die Extraktion von ca. 20 mg Ruß mit Dichlormethan erfolgte durch Sieden unter Rückfluß mit Zugabe eines internen Standards (C_{44} für SOF, Antracen d_{10} für GC/MS). Die Probe wurde dann Eingengt, filtriert und der gaschromatographischer Analyse zugeführt. Die Errechnung des Kraftstoff-/Ölanteils erfolgte nach IP 442/99.

Es wurden 3,2 % SOF-Anteil an den Gesamtpartikeln ermittelt (je 1,6 % Kraftstoff und Schmierölanteil).

Der niedrige Anteil der organisch löslichen Bestandteile ist auf die angewendete Probennahme bei etwa 100-150°C zurückzuführen. Bei dieser Temperatur sind einige organische Bestandteile bereits flüchtig. Dabei wird ein Teil des SOF verdampft sein.

2. GC-MS Screening des Dichlormethan-Extraktes:

Für das GC/MS-Screening wurde der SOF-Extrakt in ein GC/MS (HP MSD 5973, Trennsäule HP5 MS) injiziert und mit EI (Elektronenstoßionisation) im Scan Mode gemessen.

Verbindung	Mittelwert [µg/g]	Verbindung	Mittelwert [µg/g]
n-Heptadecan	80	n-Tricosan	141
i-C18 Alkane	270	n-Tetracosan	104
n-Octadecan	109	n-Pentacosan	82
i-C19 Alkane	262	Anthracen+Phenanthren	3
n-Nonadecan	127	16:0 Palmitinsäuremethylester	79
n-Eicosan	110	18:1 Ölsäuremethylester	285
n-Heneicosan	264	18:0 Stearinsäuremethylester	33
iC22 Alkane	249	Indan	0
n-Docosan	136	Biphenyl	1
		Summe	**2336**

Tabelle 17 Ergebnis des GC/MS-Screening des Dichlormethanextraktes der Rußprobe.

Über das GC/MS-Screening wurden im Wesentlichen aliphatische Kohlenwasserstoffe identifiziert. Daneben wurden auch Palmitin-, Öl- und Stearinsäuremethylester gefunden, die auf den Einsatz von Biodiesel (FAME) hindeuten. Die Summe macht nur 7 % des SOF aus, da aufgrund der großen Anzahl von Isomeren in diesem C-Zahl-Bereich keine Trennung der Einzelkomponenten mehr gegeben ist und aus dem breiten chromatographischen Signal nur einige Hauptkomponenten-Peaks herausragen.

3. Ionenchromatographische Bestimmung von Phosphorsäure und Schwefelsäure:

Es wurden jeweils ca. 20 mg Ruß mit Isopropanol/Wasser (40/60 v%) im Ultraschallbad extrahiert. Dann filtriert und ionenchromatographisch analysiert (Trennsäule Waters IC Pak Anion HR, Borat/Gluconat-Puffer, Leitfähigkeitsdetektor).

Dabei wurde ein Anteil von 0,7 % H_2SO_4 (entspricht 1,05 % Sulfat) und 0,2 % an H_3PO_4 ermittelt.

Erwartungsgemäß ist nur ein niedriger Sulfatanteil ermittelt worden, da der Schwefelgehalt im Dieselkraftstoff mit <5 ppm sehr gering war, und kein Oxidationskatalysator verwendet wurde.

4. ICP-OES-Bestimmung der Metalle nach Säureaufschluß:

Ca. 5 mg Ruß wurden drucklos bei 175°C mehrstündig in konz. HNO_3 aufgeschlossen, über Nacht stehen gelassen (Ultraschall) und der ICP-OES-Bestimmung zugeführt. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

Element	Partikelanteil [%]
Ca	0,92
Zn	0,07
Cr	0,07
Cu	0,05
Fe	0,54

Tabelle 18 Elementare Nichtkohlenstoffanteile der Rußprobe, bestimmt mit ICP-OES nach Säureaufschluß.

Elemente: Be, Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Al, Mg: alle < 500 ppm

Die Elemente Ca und Zn entstammen dem Motorenöl, wo sie als Additiv-bestandteile enthalten sind. Cu kann aus der Kupferlötung des Ölkühlers emitiert werden. Fe und Cr entstammen dem Motorenverschleiß (Vgl. 8.5.7).

5. Coulometrische Bestimmung des Kohlenstoff-Gehaltes:

Einwaage ca. 1.5-2.2 mg.

EC-Anteil: 80,5 %

In 8.5.5 wurde der Kohlenstoffgehalt der Probe EIV (identisch mit dieser Probe) mit 85 % bestimmt. Dieser setzt sich aus dem EC-Anteil von 80,5 % und dem SOF-Anteil von 3,2 % (Entspricht etwa 2,8 % OC –Anteil) zusammen. Der TC-Wert von etwa 83 % korreliert somit gut mit dem Wert für den Kohlenstoffgehalt von 85 %.

6. Bestimung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) (HPLC/Fluoreszenz)

Für die PAK-Bestimmung wurden jeweils ca. 20 mg Ruß in Toluol durch Kochen am Rückfluß extrahiert. Dann erfolgte die Zugabe des internen Standards (p-Quaterphenyl für PAK, d_9-Nitropyren für N-PAK). Die Probe wurde dann einengt, filtriert und HPLC/ Fluoreszenzanalyse zugeführt (Online-Vorreinigung an

ChromSpher-Phi-Säule, Trennung an Chrompack-Chromspher-PAH-Säule, Detektion mit variabel programmierbarem Fluoreszenzdetektor).

Für die Nitro-PAK-Bestimmung wurde dieselbe Probe in ein LC/MS (Waters ZQ 2000, Trennsäule Waters Symmetry C18) injiziert und mit APCI (negative mode) im SIM gemessen. Die Ergebnisse zeigt folgende Tabelle.

Verbindung	Mittelwert [µg/g]	Verbindung	Mittelwert [µg/g]
Benzo(a)pyren	0,28	Anthanthren	nn
Benz(a)anthracen	0,69	Anthracen	0,71
Benzo(b/j)fluoranthen	0,54	Benzo(e)pyren	0,73
Benzo(k)fluoranthen	0,27	Benz(ghi)perylen	1,29
Chrysen	0,27	Coronen	0,96
Dibenz(a,h)anthracen	0,02	Fluoranthen	6,16
Dibenz(a,e)pyren	0,16	Phenanthren	8,28
Dibenz(a,i)pyren	nn	Pyren	5,54
Dibenz(a,h)pyren	nn	Summe	26,6
Dibenz(a,l)pyren	nn		
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,54	1-Nitropyren	2,14
Summe canc	2,92	nn: Nachweisgrenze <0,01 ppm	

Tabelle 19 PAK-Anteile der Rußprobe, bestimmt mit HPLC/Fluoreszenzanalyse.

Die PAK-Konzentration ist mit 2,9 ppm für die Summe der cancerogenen Polyaromaten gering. Dies gilt auch für die Gesamtsumme der bestimmten PAK.

8.5.7. Diskussion der Ergebnisse der Charakterisierung von Dieselabgaspartikeln

In 8.5.1 wurden Elementaruntersuchungen von DPM-Proben durchgeführt. Der überwiegende Anteil der Elemente Calcium, Zink und Phosphor hat seinen Ursprung im Motorenöl. In diesem liegen die Elemente als organisch komplexierte Verbindungen vor. Sie dienen dort dem Motorenverschleißschutz. Schwefelverbindungen kommen sowohl in geringem Maße im Motorenöl als auch im Kraftstoff vor. Eisen kann dem Motorenabrieb zuzuordnet werden. Kupfer wird anfangs vom Motorölkühler emittiert (Kupferlötung). Es wird auch in verschiedenen Lagern im Motor (Nockenwelle, Kipphebel, Kurbelwelle, usw.) verwendet und kann aus diesen emitiert werden

In 8.5.5 wurde die CHNSO-Anteile von verschiedenen Rußproben bestimmt. Bei der Rußprobe A1 aus der Abscheideanlage sind neben etwa 78 % Kohlenstoff

auch jeweils etwa 2 % H, N und S sowie 16 % Sauerstoff enthalten. Dieser Ruß stammt aus unterschiedlichen Quellen verschiedener Motorenkonzepte. Der Anteil an Stickstoff kann durch Ammoniak verursacht werden. Ammoniak wird bei SCR-Systemen zur Stickoxidreduktion verwendet. Der Anteil an Schwefel entstammt überwiegend aus dem verwendeten Dieselkraftstoff.

Bei der Probe von Z1-Ruß wurde ein Anteil von 74 % Kohlenstoff, 14 % Sauerstoff und 9 % an Restbestandteilen gefunden. Die Anteile für Schwefel und Wasserstoff waren mit kleiner einem Prozent vernachlässigbar. Der Anteil aus Kohlenstoff setzt sich aus einem organischen und elementaren Anteil zusammen. Der organische Anteil beinhaltet die un- und teilverbrannten Kohlenwasserstoffe aus dem Motorenöl und Dieselkraftstoff. Diese binden auch den größten Teil des Restwasserstoffes von 1 % und einen großen Teil des Sauerstoffs. Teilweise wird der Sauerstoff auch in funktionellen Gruppen der Rußoberfläche gebunden sein [118]. Sauerstoff ist auch in den anorganischen Verbindungen $CaSO_4$ und $ZnSO_4$ enthalten. Die Restbestandteile von 9 % bestehen größtenteils aus Aschepartikeln (Calcium- und Zinkverbindungen) aus dem Motorenöl. Teilweise können auch Restbestandteile des Cordieritfilters enthalten sein.

Die Probe P1 weißt mit 88 % einen hohen Anteil an Kohlenstoff auf. Der Anteil des Sauerstoffes liegt bei 9 %, die anderen Elemente treten nur in geringen Konzentrationen von kleiner als einem Prozent auf. Durch die Erhöhung der Abgasrückführrate steigt die Rußemission des Motors stark an (vgl. 8.2.3). Der Anteil der anderen Elemente geht dementsprechend zurück. Der Kohlenstoffanteil wird vom elementaren Kohlenstoff dominiert. Der Sauerstoff hat seinen Ursprung hauptsächlich von funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche, die sich durch Teiloxidation des Rußes bilden. Teilweise wird er auch in anorganischer Form (CaO und ZnO) gebunden sein. Nur ein geringer Teil entstammt teiloxidierten Kohlenwasserstoffen.

Bei der Probe D 1 handelt es sich um kommerziell erhältlichen synthetischen Flammruß der Firma Degussa. Dieser wurde als Referenzprobe verwendet. Laut Datenblatt [119] liegt der Ascheanteil bei maximal einem Prozent und der Anteil an Kohlenstoff über 96 %. Die Analyse liefert einen Kohlenstoffanteil von 99,5 % und entspricht damit der Spezifikation.

Die Proben E4 aus Abbildung 112 und E IV Abbildung 113 wurden bei einem D0836-LF40-EuroIV-Versuchsmotor im transienten und stationären Motorenbetrieb gesammelt. Der Kohlenstoffanteil liegt bei 85 % in stationären und etwa 81 % im transienten Betrieb, der Sauerstoffanteil liegt zwischen 8 und 11 %. Der Anteil der restlichen Bestandteile liegt zwischen 4 und 7 %. Dieser wird aus den verbrannten Öladditivbestandteilen gebildet (s. o.). Die weiteren bestimmten Elemente H, N und S treten nur in vernachlässigbaren Konzentrationen von weniger als einem Prozent auf. Vergleicht man nun die EuroIII-Emissionen (Z1) mit den EuroIV-Emissionen, so fällt auf, das der Kohlenstoffanteil in den Proben zunimmt da der Ascheanteil und damit korreliert der Sauerstoffanteil zurückgeht. In der Regel ist der Ölverbrauch beim zur Produktion des Z1-Rußes verwendeten Motors D2866 höher als bei dem zur Produktion des EuroIV-Rußes verwendeten Motors D0836. Dies kann somit den höheren Anteil an Asche beim Z1-Ruß erklären. In 8.5.6 wurde eine Rußprobe des EuroIV-Motors an dem auch die E4 und E-IV-Proben gesammelt wurden umfassend charakterisiert, dabei wurde coulometrisch der Anteil an elementaren Kohlenstoff bestimmt. Der dort erhaltene Wert von 80,5 % liegt leicht unter dem Wert von 85 % bei der Bestimmung des Anteils an Kohlenstoff bei der E4 Probe. Berücksichtigt man jedoch noch den Wert für den SOF-Anteil von 3,2 % so korrelieren beide Ergebnisse sehr gut.

Bei den Rußproben GfG alt und GfG frisch, die mit dem Graphitfunkenrußgenerator erzeugt wurden, liegt der Kohlenstoffanteil zwischen 80 und 84 %. Auffällig ist der hohe Sauerstoffanteil zwischen 14 und 16 % in beiden Proben. Der Anteil an Wasserstoff liegt zwischen 1 und 2 % der für Restbestandteile zwischen 1 und 3 %. Die Produktion des GfG-Rußes findet in einer reinen Argonatmosphäre (Reinheit 6.0) statt. Jedoch fanden Kotzick et al. [120] bei FTIR-Untersuchungen von GfG-Ruß einen signifikanten Anteil an Sauerstoff (C-O und C=O-Banden). Es wurde versucht dies durch die Aufnahme von Sauerstoff- und Wasserverunreinigungen aus dem Argonstrom und durch den Versuchsaufbau zu erklären. Die Sauerstoffaufnahme wird dabei durch die hohe Reaktivität des GfG-Rußes und dessen hohe spezifische Oberfläche gefördert. Wasserstoff wird neben Sauerstoff an den funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche gebunden sein. Der Anteil an Restbestandteilen von 1 bis 3 % wird teilweise aus den verwendeten Graphitelektroden stammen (Reinheit 99,9995 %).

Der Sauerstoffanteil geht beim Vergleich zwischen dem alten und frischen GfG-Ruß leicht von 16 auf 14 % zurück und der Kohlenstoffanteil nimmt leicht von 80 auf 84 % zu. Es wäre möglich, dass teilweise die sauerstoffhaltigen oberflächenfunktionellen Gruppen während der Alterung decarboxylieren, wobei dann der Sauerstoffanteil zurückgeht.

Die Rußprobe des MAN-Krans hat nur einen Kohlenstoffanteil von 51 %, einen Sauerstoffanteil von 25 % und einen Ascheanteil von 20 %. Der Motor des Krans arbeitet nach dem M-Verfahren (Mittenkugel). Das M-Verfahren ist ein direkteinspritzendes Verfahren. Der Kraftstoff wird hierbei direkt in den Brennraum in einen kugelförmigen Hohlraum im Zylinder gespritzt. Ziel war hierbei eine möglichst gute Durchmischung des eingespritzten Kraftstoffes mit der Luft zu erreichen. Vorteile dieses Verfahrens sind eine weichere Verbrennung und ein ruhiger Motorlauf. Weiterhin kann der Motor als Vielstoffmotor eingesetzt werden. Der große Nachteil des M-Verfahrens ist das schlechte Abgasverhalten. Dies zeigt sich auch teilweise in der Analyse der Rußprobe. Der hohe Ascheanteil korreliert mit dem hohen Sauerstoffanteil. Die Asche wird überwiegend aus den Additivkomponenten (hauptsächlich Ca und Zn) des Motorenöls stammen, Sauerstoff ist hierbei teilweise anorganisch als Oxid und weiterhin an teiloxidierten Kohlenwasserstoffen gebunden. Auch wird Sauerstoff, wie bereits beschrieben, in funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche gebunden sein. Zu beachten ist allerdings, dass die Rußgewinnung beim MAN-Kran nur im Leerlaufbetrieb möglich war. Die Rußzusammensetzung im Leerlauf unterscheidet sich jedoch meist stark von anderen Lastpunkten, da die Betriebsbedingungen stark abweichen.

Der synthetische Flammruß Monarch 77 der Cabot Corporation entspricht mit einem Kohlenstoffanteil von 99 % erwartungsgemäß den Spezifikationen.

Der Ruß, der im Leerlaufbetrieb beim VW-Bus gesammelt wurde, hat einen Kohlenstoffanteil von 90 %. Der Wasserstoffanteil liegt bei 3 %, der Sauerstoffanteil bei 5 % und der Anteil der Restbestandteile bei 2 %.

Prinzipiell läst sich sagen, dass sich die Betriebsbedingungen im Standgasbetrieb stark von allen anderen Motorbetriebspunkten unterscheiden (Verweilzeit im Brennraum, Lambda, Temperaturen, Drücke, Abgasmassenstrom. …). Es ist deshalb davon auszugehen, dass die Probe nicht repräsentativ für andere Betriebspunkte ist.

8.6. Zusammenfassung der Ergebnisse der Prüfstandsuntersuchungen

Es konnte gezeigt werden, dass ein starker Einfluss der Probenahme auf die Bildung der Nukleationsmode bei SMPS-Messungen besteht. Durch Erhöhung des Verdünnungsverhältnisses kann die Nukleationsmode nahezu vollständig entfernt werden. Der Einfluss verschiedenerer Probennahmestellen im Abgasstrang auf die Partikelgrößenverteilung ist dagegen eher gering. Motorische Parameter (Raildruck, Einspritzung, Abgasrückführung, ..) haben neben dem bekannten Einfluss auf die limitierten Abgaskomponenten auch einen starken Einfluss auf die Partikelanzahlgrößenverteilung. Eine Absenkung des Raildruckes führt zu einer Zunahme der Akkumulationsmode bei gleichzeitiger Abnahme der Nukleationsmode.

Der Einfluss verschiedenerer Motorenöle auf die Partikelanzahl- und Rußkonzentration ist gering. Erst der Zusatz von Motorenöl zu Dieselkraftstoff zeigt einen starken Einfluss (ausgeprägte Nukleationsmode) auf die Partikelgrößenverteilung.

Durch die Verwendung von aromatenarmen bzw. – freien Dieselkraftstoffen konnte neben einer 30 %igen Reduzierung der Partikelemission auch die Partikelanzahl verringert werden. Das Maximum der Partikelanzahlgrößenverteilung im Akkumulationsmode verringerte sich bei der Verwendung von aromatenfreiem Dieselkraftstoff (von 50 auf 40 nm).

Durch den Einsatz eines Oxidationskatalysators können Kohlenstoffumsatzraten von bis zu 25 % erreicht werden.

Durch die Verwendung von Sintermetall- und Silizumcarbidfiltern als Abgasnachbehandlungssysteme können partikelanzahlbezogene Reduktionsraten von 99,9 % erreicht werden. Bei Verwendung eines Eisenadditives zur Förderung der Rußoxidation in Kombination mit einem Siliziumcarbidfilter konnte ein Eisenschlupf im Bereich der Nukleationsmode nachgewiesen werden.

In dieser Arbeit wurden verschiedene PM-KAT-Systeme untersucht, die bei der MAN als EuroIV-Abgasnachbehandlungssysteme für einen Einsatz in Frage kommen. Anzahlbezogene Partikelreduktionsraten lagen zwischen 60 und 75 %. Durch die Verwendung von schwefelfreiem Dieselkraftstoff und aschearmen

Motorenölen konnte die Nukleationsmode nach PM-KAT-Systemen vollständig entfernt werden. Gravimetrische Partikelreduktionsraten lagen zwischen 50 und 70 %. Mittels PASS konnten Kohlenstoffkonvertierungsraten von bis zu 80 % detektiert werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit konnten bei der Entwicklung des PM-KAT-Systems zur Serienreife einen Beitrag leisten.

In dieser Arbeit wurde ein Ruß-Sammelsystem entwickelt, das es ermöglicht, Dieselabgaspartikel in größeren Mengen zu sammeln und dann einer chemischen Analyse zuzuführen. Weiterhin wurden verschiedene Methoden der chemischen Charakterisierung von Dieselabgaspartikeln (organischer und elementarer Kohlenstoff, Ölasche und Sulfate) vorgestellt.

9. Laboruntersuchungen zur Rußoxidation

Die Untersuchung der Rußoxidation am realen Motor gestaltet sich schwierig, da einzelne Reaktionsprozesse (Abscheidung und Oxidation) nicht zu trennen sind. Die komplexe Abgaszusammensetzung (Stickstoff, Sauerstoff, Stickoxide, verschiedene Kohlenwasserstoffe, Wasserdampf, ...) sowie die simultane Rußabscheidung und -oxidation machen ein detailliertes Studium am Motor nahezu unmöglich. Deshalb wird die Rußoxidation überwiegend an Modellgasprüfständen untersucht. Hier sind eine Trennung der Abscheidung und Oxidation sowie eine freie Wahl der Spurengaskomponenten, Strömungsverhältnisse und Temperatur möglich.

Basierend auf den Erfahrungen, die bei den ersten Rußoxidationsexperimenten am Realruß durchgeführt wurden, sollte der bestehende Modellgasprüftstand optimiert und verbessert werden. Außerdem wurden entsprechende Grundlagen für die kinetische Auswertung der Oxidationsexperimente sowie für die Kalibrierung gelegt. Die Verbesserungen, die sich aus den Experimenten in dieser Arbeit ergeben, konnten in folgenden Arbeiten umgesetzt wurden [121, 122].

NO_2 besitzt im Vergleich zu O_2 eine deutlich höhere Oxidationsaktivität gegenüber graphitischem Kohlenstoff [123]. Die Regeneration von Rußfiltern ist damit bereits bei Temperaturen über 280°C möglich [124]. Auch beim filterlosen PM-KAT-System wird die Regeneration mit NO_2 zur Partikelverminderung für EuroIV-Nutzfahrzeugmotoren eingesetzt [67]. Die Umsetzungsgeschwindigkeit von NO_2 mit abgeschiedenem Ruß ist neben der bekannten Temperaturabhängigkeit auch von der Mikrostruktur und Oberfläche der Primärpartikel abhängig [12].

Mit der katalytischen Rußoxidation haben sich zahlreiche Arbeiten beschäftigt [98, 125- 132]. Die nichtkatalytische Rußoxidation wurde in wenigen Arbeiten behandelt [133- 139]. Basierend auf der Arbeit von Jacquot [140] können für die Rußoxidation im Abgasstrang folgende Hauptreaktionen angenommen werden:

$$[C] + 2NO_2 \rightarrow CO_2 + 2NO$$

$$[C] + NO_2 \rightarrow CO + NO$$

$$[C] + \frac{1}{2} O_2 + (2)\ NO_2 \rightarrow NO + CO_2 + (NO_2)$$

$$[C] + ½ O_2 (+ NO_2) \rightarrow CO (+ NO_2)$$

Die Kohlenstoffoxidation mit Sauerstoff wird dabei durch die Anwesenheit von NO_2 katalysiert.

Die Betrachtung der Rußoxidationskinetik erfolgt unter der Annahme einer Reaktion pseudo-erster Ordnung zwischen NO_2 und Kohlenstoff:

$$[C] + 2NO_2 \rightarrow 2NO + CO_2$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -k \cdot [C] \cdot 2[NO_2]$$

$$Annahme\ [NO_2] >> [C]$$

$$k^{'} = k \cdot 2[NO_2]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -\ k' \cdot [C]$$

$$d[C] = dm$$

$$\frac{dm}{dt} = -k \cdot m$$

$$k_{diff} = -\frac{dm}{dt \cdot m}$$

Der differentielle Ratenkoeffizient k_{dif} ist ein Maß für die zeitliche Abnahme der Kohlenstoffmasse bezogen auf die Gesamtmasse an Kohlenstoff.

9.1. Modellgasprüfstand

Der verwendete Modellgasprüfstand ist in Abbildung 114 dargestellt. Ein Großteil des Aufbaues und der Charakterisierung des verwendeten Prüfstandes wird in [143] beschrieben. Mit dem Versuchsaufbau sollte es möglich sein, die Bedingungen im Abgasstrang von Nutzfahrzeugdieselmotoren in einem verkleinerten Maßstab zu simulieren.

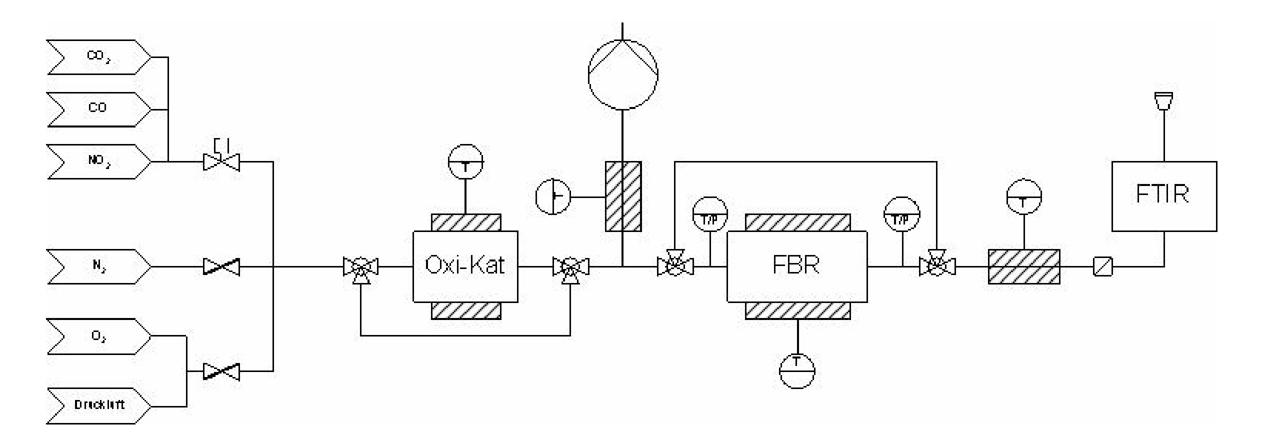


Abbildung 114 Vereinfachter Aufbau des Modellgasprüfstandes.

In einem Flachbettreaktor (FBR) können verschiedene Partikelabscheidestrukturen eingelegt werden und mit synthetischem Dieselabgas versetzt werden. Die Anlage besteht aus einem Gasdosiersystem, einem Oxidationskatalysator mit Bypass, dem Flachbettreaktor mit Bypass und dem FTIR-Spektrometer (Bruker IFS 66) zur Analyse der Gaszusammensetzung und der gasförmigen Reaktionsprodukte. An verschiedenen relevanten Punkten der Anlage können die Drücke und Temperaturen erfasst werden. Die Datenaufnahme erfolgte mittels eines Labview-Programms (National Instruments). Gegenüber überwachten und automatisierten Systemen [141] ist bei dem in dieser Arbeit verwendeten Modellgasprüfstand in der gegenwärtigen Ausbaustufe nur ein manueller Betrieb möglich.

In Tabelle 20 sind die verwendeten Prüfgase aufgeführt. Stickstoff bzw. Druckluft wurden mittels Rotametern mit Nadelventil (Rota Yokogawa) als Trägergasstrom dosiert. Die Spurengase wurden mittels Massendurchflussreglern (MFC, InteliFlow, Millipore) dosiert. Wasser konnte mittels einer Schlauchpumpe (Ismatec Reglo, Wertheim) zudosiert und in einer beheizten Edelstahlkapillare verdampft werden. Der Gasstrom wurde durch einen beheizten Oxidationskatalysator (Oberland-Mangold, Wacker 0,31 l, 0,27g Pt) geführt, in dem sich das zur Kohlenstoffoxidation notwendige NO_2 aus dem NO und Sauerstoff bildete.

Komponente	Konzentration	Hersteller	Reinheit
Stickstoffmonoxid	rein	Messer Griesheim	2.5
Stickstoffdioxid	1 Vol% in synth. Luft	Messer Griesheim	
Sauerstoff	rein	Messer Griesheim	4.5
Stickstoff	rein	Air Liqiud	4.5
Kohlendioxid	1 Vol% in synth. Luft	Messer Griesheim	
Kohlenmonoxid	956 ppmV in N_2	Riesner Gase	

Tabelle 20 Spezifikationen der verwendeten Gase.

Nach Durchströmen des Oxidationskatalysators gelangte die Gasmischung in den beheizbaren Flachbettreaktor, um dort mit dem abgeschiedenen Ruß zu reagieren. Die Gaszusammensetzung wurde anschließend mittels des FTIR-Spektrometers bestimmt.

Die Beladung der Flachbettreaktoren mit Dieselruß erfolgte direkt am Motorenprüfstand. Während der Motortestzyklen wurde ein definierter Abgasteilstrom mittels Pumpe (5 l/min) entnommen und durch den mit Katalysatorstrukturen bestückten FBR geführt. Um Kondensation von Wasser zu vermeiden, war der FBR beheizt. Die Probennahmedauer variierte je nach Motor und Testzyklus zwischen 2 und 6 h. Nach der Beladung wurde der FBR für den Transport verschlossen.

9.2. FTIR-Spektrometer und Kalibrierung

Der Aufbau des in dieser Arbeit für die Rußoxidationsversuche verwendeten FTIR-Spektrometers ist in Abbildung 115 dargestellt. Das FTIR-Gehäuse wird mit CO_2- und kohlenwasserstofffreier, gefilterter und getrockneter Spülluft (Spülluftgenerator: Zero Air Generator, ZAG 6l, Peus Systems, Bruchsal) durchströmt. Als Strahlungsquelle dient ein glühender Siliziumcarbidstift (Globar). Die Detektion erfolgt mittels eines Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektors (MCT), der zur Reduzierung des Eigenrauschens mit flüssigem Stickstoff auf -196°C gekühlt werden musste.

Das verwendete Spektrometer besitzt eine maximale spektrale Auflösung von 0,1 cm^{-1}. In dieser Arbeit wurde anfangs eine spektrale Auflösung von 0,2 cm^{-1} verwendet, bei späteren Versuchen wurde die spektrale Auflösung auf 0,5 cm^{-1}

verringert, um die Messzeit zu reduzieren (Aperturblende: 1 mm). Die Weglänge der verwendeten White-Transmissionszelle (2 l) war variabel von 0,8 bis 8 m einstellbar.

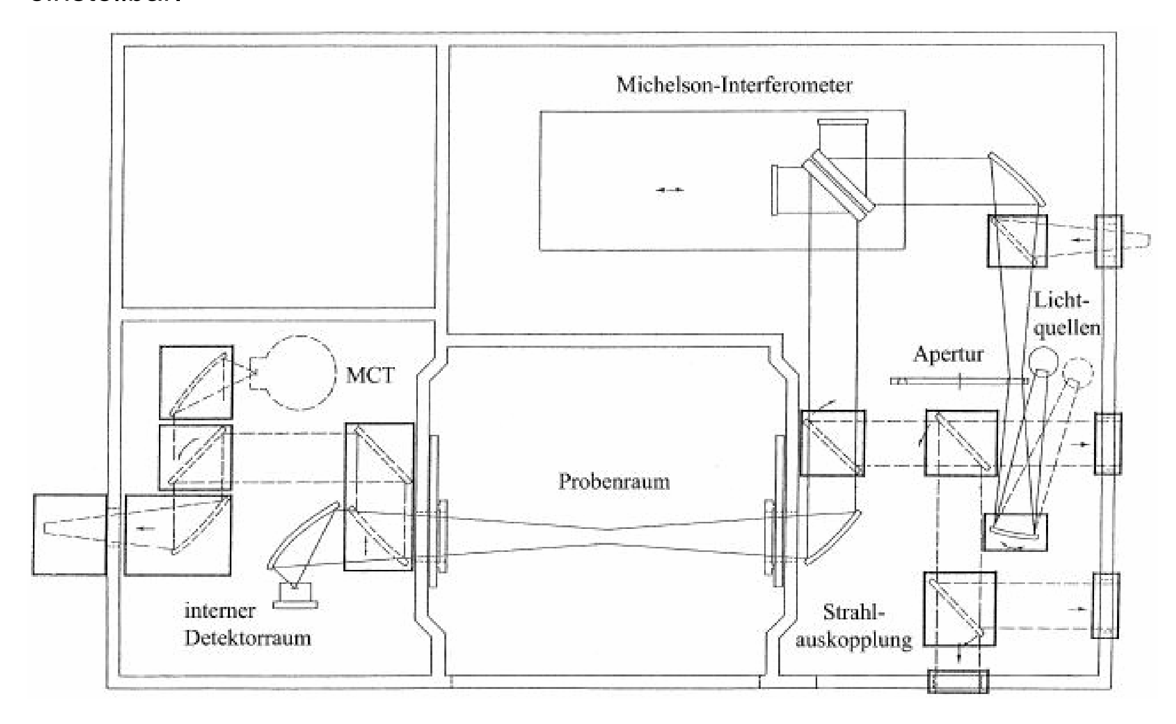


Abbildung 115 Schematischer Aufbau des FTIR-Spektrometers (Brucker IFS 66) [142].

In dieser Arbeit wurde eine Weglänge von 0,8 m eingestellt. Zur Vermeidung von Kondensationseffekten war die Gaszelle auf 125°C beheizt.

Die Aufnahme des Hintergrundspektrums erfolgte nach dem Durchspülen der beheizten Gaszelle mit Stickstoff. Die Aufnahme der Spektren erfolgte im Wellenlängenbereich von 1000 bis 4000 cm^{-1}. Für die Aufnahme eines Spektrums (30 Scans) wurden etwa 50 s benötigt.

Zur Bestimmung der Gaszusammensetzung der aufgenommenen Probespektren ist eine Kalibrierung des FTIR mit Referenzspektren notwendig (univariate Methode). Dazu wurden am Modellgasprüfstand mittels MFC für die benötigten Gase verschiedene bekannte Konzentrationen eingestellt und dabei Spektren aufgenommen.

Nach dem Lambert-Beer'schen-Gesetz ist die Extinktion (Absorption) E proportional zur Gaskonzentration c, der Weglänge l und dem wellenlängenabhängigen Absorptionsquerschnitt.

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \sigma_\nu \cdot c \cdot l$$

Bei höheren Gaskonzentrationen ist der Zusammenhang nicht mehr linear (Sättigungseffekte). Zur Auswertung wurden jeweils die Flächen einzelner Rotationslinien verwendet. Dabei musste darauf geachtet werden, dass keine Überlagerung der betrachteten Rotationslinie mit einer anderen Komponente zu einer Querempfindlichkeit führt. Die Auswertung und Berechnung der Kalibrationsfunktionen erfolgte mit der Software OPUS NT 3 (Bruker Optics GmbH, Ettlingen).

Komponente	Integrations-funktion	Grundlinienpunkte [cm^{-1}]	Integrationsbereich [cm^{-1}]
CO_2	Linear E	2160-2144 2410-2395	2299-2315 2369.95-2354 2382.2-2298
NO	Linear E	1258-1246 1984-1971	1930,8-1926,6 1926,8-1926,2 1913,35-1911,9
NO_2	Linear B	/	1633,13-1629,83 1586,1-1584,1 1589,1-1584,1
H_2O	Linear B	/	2047,5-1977

Tabelle 21 Integrationsfunktionen, Grundlinienpunkte und Integrationsbereiche der Komponenten CO_2, NO, NO_2 und H_2O.

In Tabelle 21 sind die Integationsbereiche sowie Grundlinienpunkte für die untersuchten Komponenten CO_2, NO, NO_2 und H_2O aufgeführt. Die verwendeten Integrationsbereiche bei den verschiedenen Komponenten wurden während dieser Arbeit ständig optimiert und den Versuchsbedingungen angepasst. Die in Tabelle 21 aufgeführten Bereiche stellen die Optima der in dieser Arbeit verwendeten Bereiche dar. Für eine Weglänge von 0,8 m und einer spektralen Auflösung von 0,2 cm^{-1}. Wenn bei einer Komponente mehrere Integrationsbereiche verwendet wurden, so erfolgte die Bildung eines Mittelwertes.

9.3. Oxidationsexperimente

Nach dem Kühlen des MCT-Detektors wurde die Gaszelle auf 125°C beheizt und dabei von Stickstoff durchströmt. Der Oxidationskatalysator wurde ebenfalls auf 300°C aufgeheizt. Nach etwa 1-2 h wurde ein stabiler Zustand (Signal) erreicht und es wurde ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Nun erfolgte die Zusammenstellung der benötigten Reaktionsgase. Der FBR wurde dabei mittels Bypass umgangen. Durch die Aufnahme von Probespektren im FBR-Bypass konnte jetzt die Gaszusammensetzung ermittelt werden. Nun wurde der FBR auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurden die Gase durch den FBR geführt und alle 50 s ein Spektrum aufgenommen. Konnte bei den aufgenommenen Spektren kein großer Unterschied (bezüglich der Spektrenhöhe) mehr festgestellt werden, wurde die Zahl der aufgenommenen Spektren pro Zeiteinheit reduziert. Zusätzlich erfolgten in regelmäßigen Abständen Messungen der Bypass-Gaskonzentration. Am Ende der Oxidation (Abklingen der CO_2 Konzentration) wurde die Temperatur des FBR auf 400°C erhöht, um den verbleibenden Ruß komplett zu oxidieren und damit die Massenbilanz zu schließen.

9.3.1. Versuchsdurchführung und Diskussion

Katalysatorstrukturen für alle Experimente: OM BS1FF glatt.

Im Folgenden wird der typische Ablauf eines Rußoxidationsexperimentes beschrieben. Die Versuchsdurchführung bei den anderen Experimenten in dieser Arbeit ist, soweit nicht anders beschrieben, analog zu dem in diesem Kapitel beschriebenen Experiment.

Versuchsdatum: 20.02.2003

FBR: Beladung mit Realruß (EuroIV-Motor-D0836-LF-40, 3 ESC und 1 ESC (8 min)). Temperatur des FBR 300°C

Gaszusammensetzung: 5000 Nml/min N_2
500 Nml/min O_2
5 Nml/min NO
50 Nml/min H_2O_{fl} (= 0,6 % $H_2O_{gasf.}$)

Der Konzentrationsverlauf der Spurengase ist in Abbildung 116 dargestellt. Die Kohlendioxidkonzentration ist zur besseren Übersicht mit dem Faktor 10

multipliziert dargestellt, die Wasserkonzentration wurde um einen Faktor 20 verkleinert.

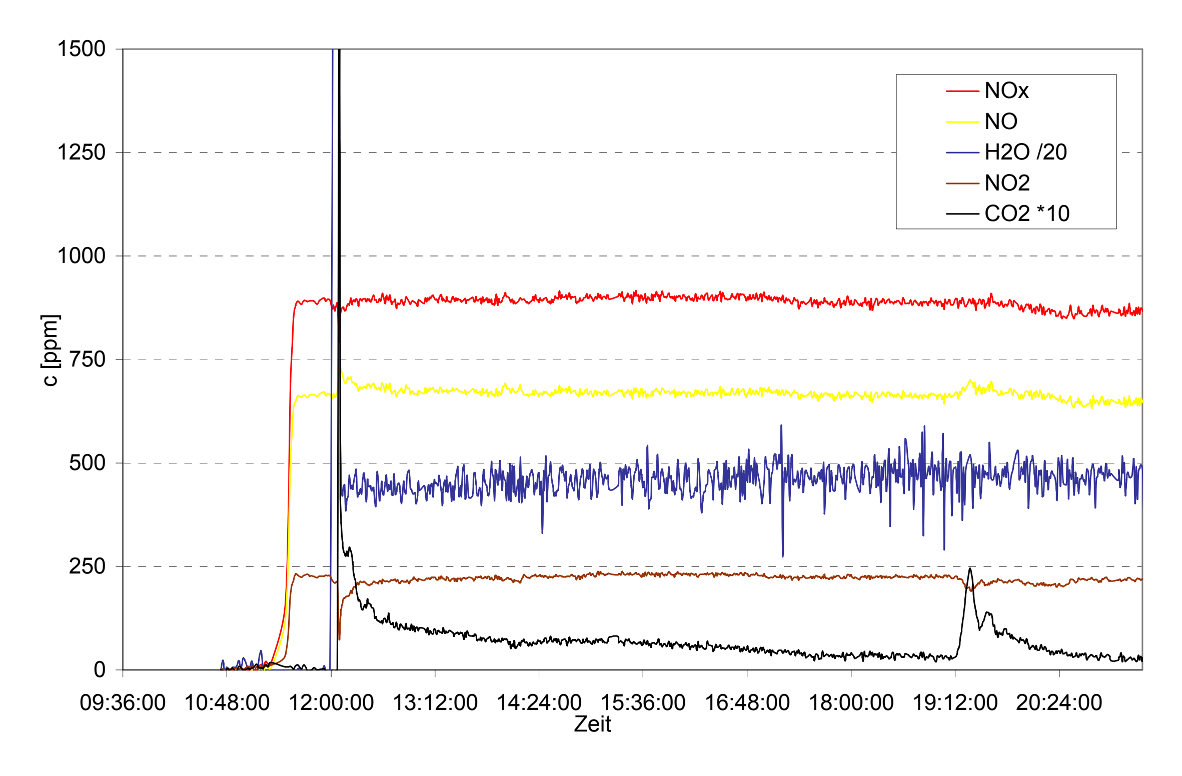


Abbildung 116 Konzentrationsverläufe während des Experiments.

Das Umschalten vom Bypass auf den FBR erfolgte 2 h und 24 min nach dem Beginn des Experimentes (12 Uhr) und ist gekennzeichnet durch den Anstieg an CO_2. Gleichzeitig sinkt die NO_2-Konzentration ab. Beides deutet auf die Umsetzung des abgeschiedenen Kohlenstoffes mit NO_2 hin. Nach 10 h (Auf der Abszisse „19.20 Uhr“) wurde die Temperatur des FBR auf 375°C erhöht, um den Rest des abgeschiedenen Rußes zu oxidieren. Das Ende der Oxidation zeichnet sich nach 11 h und 30 min (21 Uhr) ab und ist gekennzeichnet durch das Absinken der CO_2-Konzentration auf 0 ppm. Die ermittelte Wasserdampfkonzentration zeigt während des Experimentes eine starke Schwankung und hat nur qualitativen Charakter. Nach dem Ende des Experimentes und dem Abkühlen des FBRs wurde dieser geöffnet. Dabei konnten optisch keine Rußspuren mehr nachgewiesen werden (Taschentuchtest).

Durch Integration der ermittelten CO_2-Konzentration konnte die anfängliche Kohlenstoffmasse ermittelt werden. Die zeitliche Abnahme der initialen Kohlenstoffmasse zeigt Abbildung 117. Nach der Temperaturerhöhung von 300 auf

375°C ist eine beschleunigte Massenabnahme festzustellen. Dies äußert sich ebenfalls in einer Zunahme des Ratenkoeffizienten.

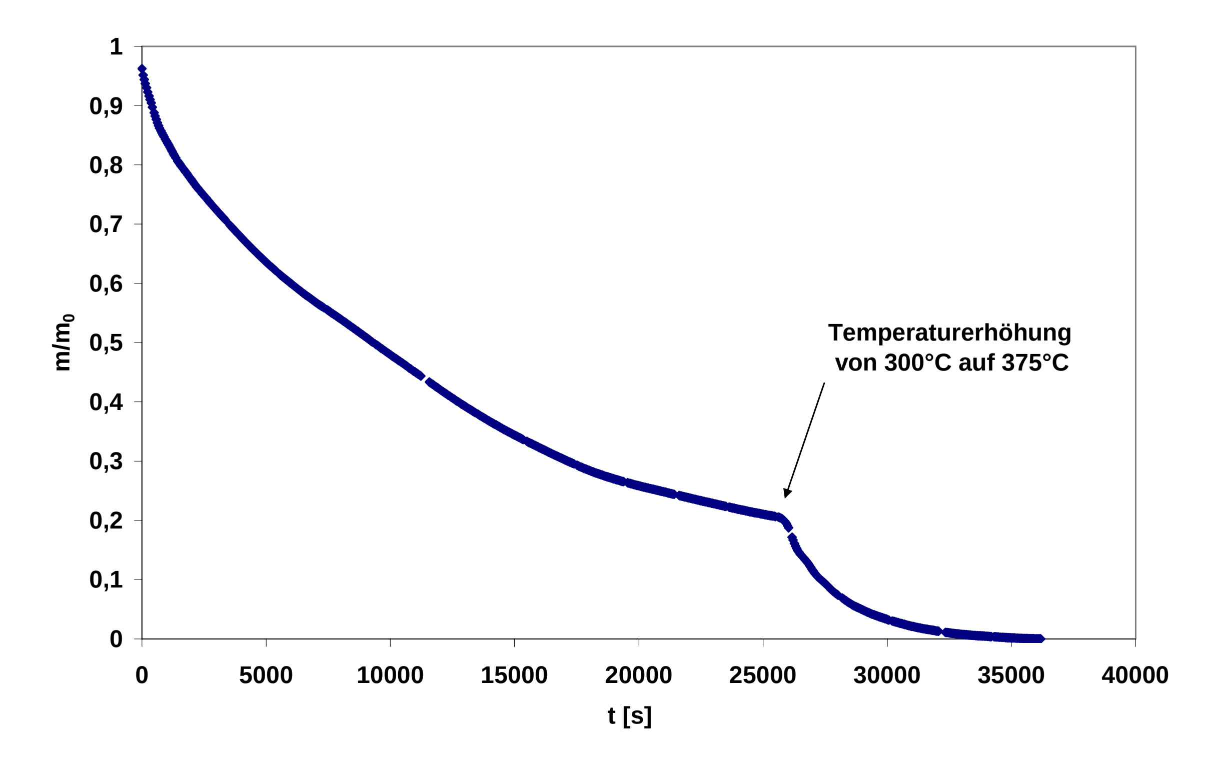


Abbildung 117 Kohlenstoffmassenabnahme über die Versuchsdauer.

Die ermittelten Ratenkoeffizienten betragen k_{diff}(300°C) = 5,65±1,5 x10^{-5} s^{-1} und k_{diff}(375°C) = 4,5±0,5 x10^{-4} s^{-1}.

9.3.2. Reaktionskinetik

9.3.2.1. Ratenkoeffizienten

In Abbildung 118 ist die logarithmische Massenabnahme als Funktion der Reaktionszeit für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit Realruß dargestellt. In der Legende, in der die einzelnen Experimente aufgeführt sind, ist dargestellt, ob die Experimente in Gegenwart von Wasserdampf („H_2O“) durchgeführt wurden und ob dabei die Wasserdampfkonzentration variiert wurde („H_2O var“). Mit einer Ausnahme („500 ppm NO_2“) wurden alle anderen Experimente bei einer Stickstoffdioxidkonzentration von 250 ppm durchgeführt. Die initialen Oxidationstemperaturen sind in der Legende aufgeführt. Am Ende der Oxidationsexperimente wurde die Reaktionstemperatur auf 375 bzw. 400°C erhöht, um eine

vollständige Oxidation des abgeschiedenen Rußes zu gewährleisten. Dies zeigt sich in Abbildung 118 in einer verstärken Massenabnahme.

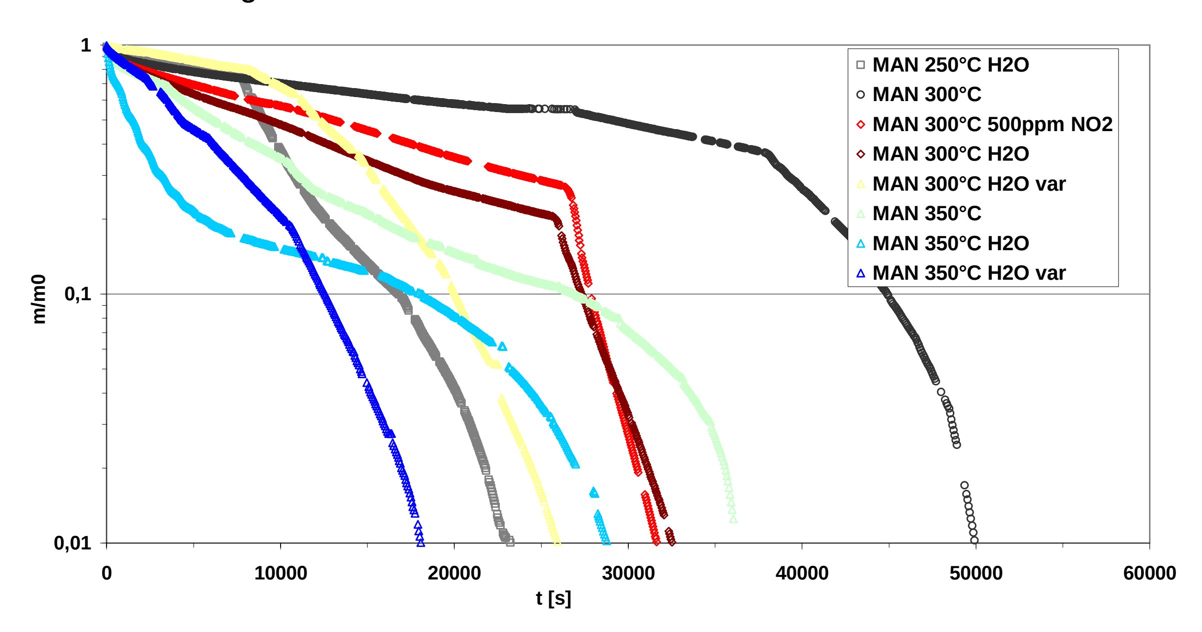


Abbildung 118 **Massenabnahme bei den Oxidationsexperimenten mit Realruß als Funktion der Versuchszeit.**

Bei einzelnen Experimenten („350°C H_2O“ und „350°C“) wurde ein schwankender Verlauf der Massenabnahme festgestellt, was auf Regelprobleme der verwendeten Temperaturregler zurückzuführen ist. Diese schwanken bei diesen Experimenten um etwa +/- 20°C. Man erkennt in Abbildung 118 tendenziell die schnellere Massenabnahme mit der Zunahme der Oxidationstemperatur. Bei Oxidationsexperimenten in der Gegenwart von Wasserdampf ist tendenziell eine schnellere Massenabnahme festzustellen. In Abbildung 119 ist das mittels der experimentell ermittelten Ratenkoeffizienten erstellte Kennfeld für die Ruß-oxidation mit NO_2 in Gegenwart von Wasserdampf dargestellt. Das Kennfeld besitzt aufgrund der geringen Zahl an auswertbaren Experimenten (10) nur eine eingeschränkte Aussagekraft. Zur Absicherung der erhaltenen Daten sind weitere Experimente notwendig, die im Rahmen einer Doktorarbeit durchgeführt wurden [143].

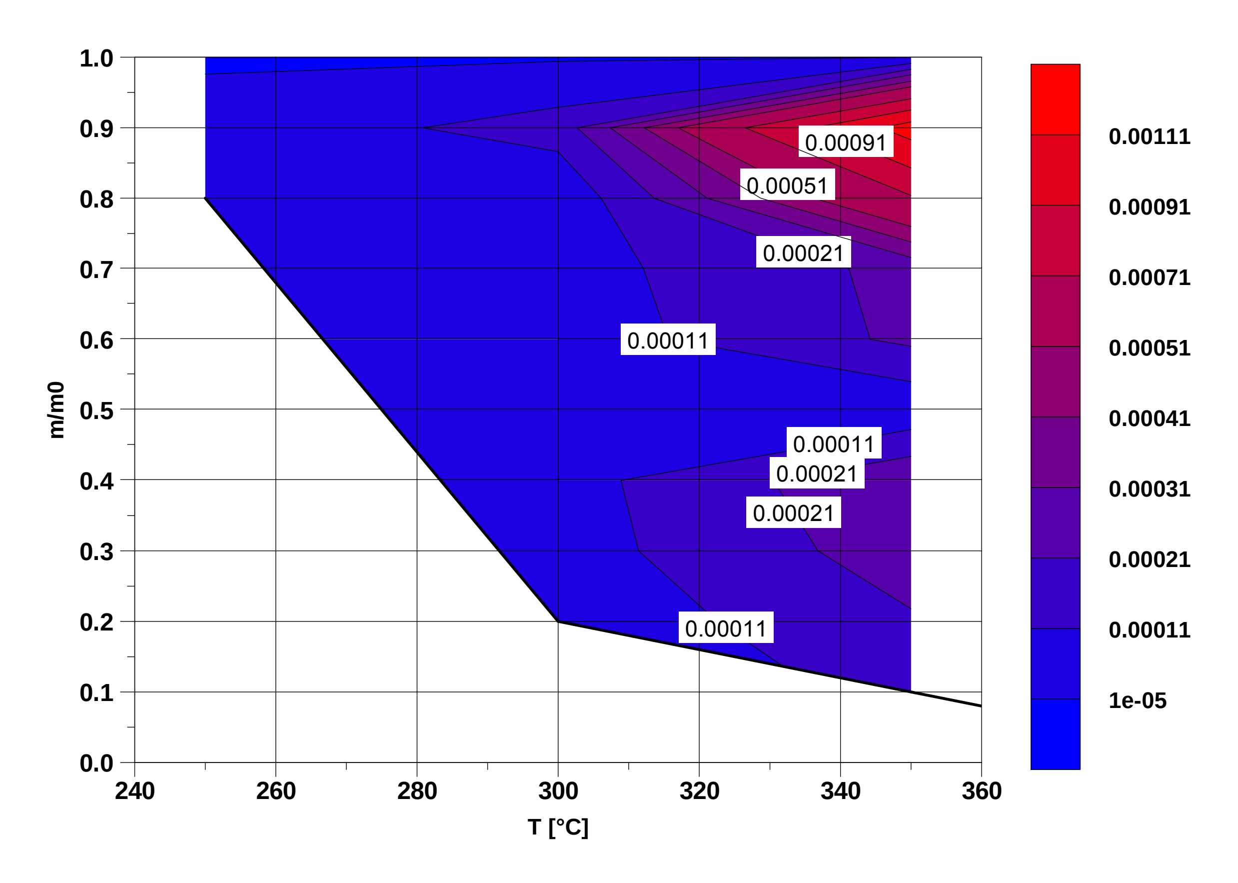


Abbildung 119 Kennfeld des differentiellen Ratenkoeffizienten der Rußoxidation mit NO_2 in Gegenwart von Wasserdampf als Funktion der Massenabnahme und Reaktionstemperatur.

9.3.2.2. Wassereinfluss

Bei einem Experiment mit Realruß (250 ppm NO_2, 350°C) wurde im Laufe des Experimentes die Wasserdampfkonzentration zwischen 0 und 3,6 % Wasseranteil variiert.

In Abbildung 120 ist eine Abhängigkeit des Ratenkoeffizienten von der Wasserdampfkonzentration festzustellen. Mit zunehmendem Zusatz von Wasserdampf erhöht sich die Oxidationsrate. Zu einer Absicherung dieser Ergebnisse sind weitere Messungen notwendig.

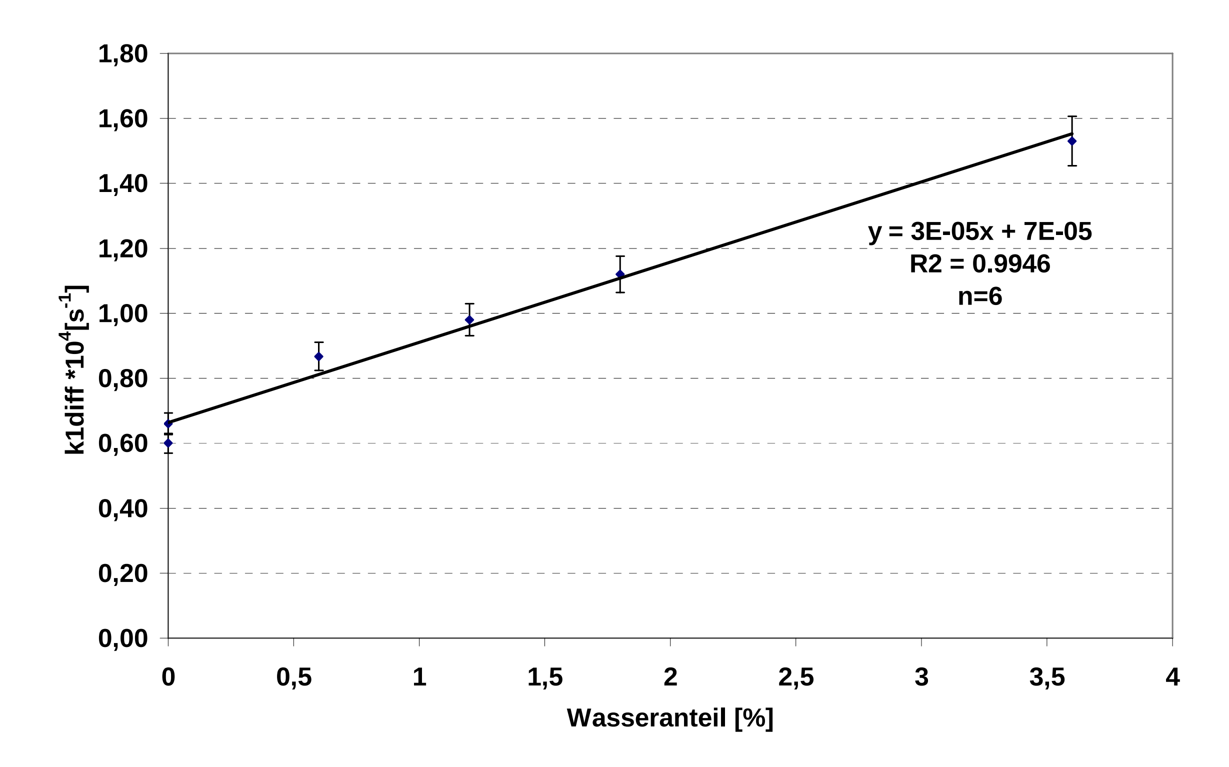


Abbildung 120 Differentieller Ratenkoeffizient als Funktion der Wasserdampf-konzentration bei einem Oxidationsexperiment mit Realruß.

In der Literatur findet sich ebenfalls eine Erhöhung der Oxidationsrate bei Zusatz von Wasserdampf [132, 133, 140, 144]. In [132] wird versucht, die erhöhte Oxidationsrate bei Wasserzusatz zu erklären. Hier wird vermutet, dass Wasser die Adsorption von NO_2 an der Rußoberfläche unterstützt, wobei das adsorbierte NO_2 die Oxidation bei niedrigen Temperaturen beschleunigen kann. Weiterhin soll Wasser die Bildung von Oberflächenkomplexen begünstigen. Es sollte beachtet werden, dass im Dieselabgas bis zu 10 % Wasserdampf enthalten sind und deshalb eine realistische Betrachtung der Rußoxidation unter dieselmotorischen Bedingungen nur in der Gegenwart von Wasserdampf möglich ist

9.4. Zusammenfassung

Der in dieser Arbeit verwendete und modifizierte Modellgasprüfstand ist geeignet, um Rußoxidationsexperimente mit Realruß durchzuführen. Zur Auswertung der aufgenommenen FTIR-Spektren wurden in dieser Arbeit Routinen entwickelt, die eine Bestimmung der Spurengaskonzentrationen (NO, NO_2, CO_2, H_2O) in diesen Spektren ermöglichte. Erste Oxidationsexperimente mit Realruß zeigen differentielle Ratenkoeffizienten im Bereich zwischen k_{diff} = 0,001 bis 0,00001 [s^{-1}]. Durch den Zusatz von Wasserdampf ist eine Erhöhung der Ratenkoeffizienten um den Faktor 2 nachweisbar. Der verwendete Modellgasprüfstand bedarf weiterer Modifikationen (Temperaturkonstanz, Isolierung, ..) und die verwendeten FTIR-Auswerteroutinen weiterer Optimierung (Weglänge, Querempfindlichkeiten, CO Kalibrierung, ..). Diese und andere Verbesserungen werden im Rahmen einer weiteren Doktorarbeit beschrieben [143].

10. Zusammenfassung der Arbeit und Schlußfolgerungen

Schwerpunkt der Arbeit war die differenzierte Analyse der Partikelemissionen von Nfz-Motoren und die Erarbeitung von korrespondierenden Maßnahmen zur Absenkung dieser Emissionen. Die Ergebnisse der Arbeit fanden Eingang in die Serienlösung zur Absenkung der Partikelemissionen auf EuroIV-Niveau der MAN Nutzfahrzeuge AG.

Bei der Bestimmung der Partikelanzahlgrößenverteilung mittels SMPS im Abgas von modernen Nutzfahrzeugmotoren treten oft zwei Modi auf:

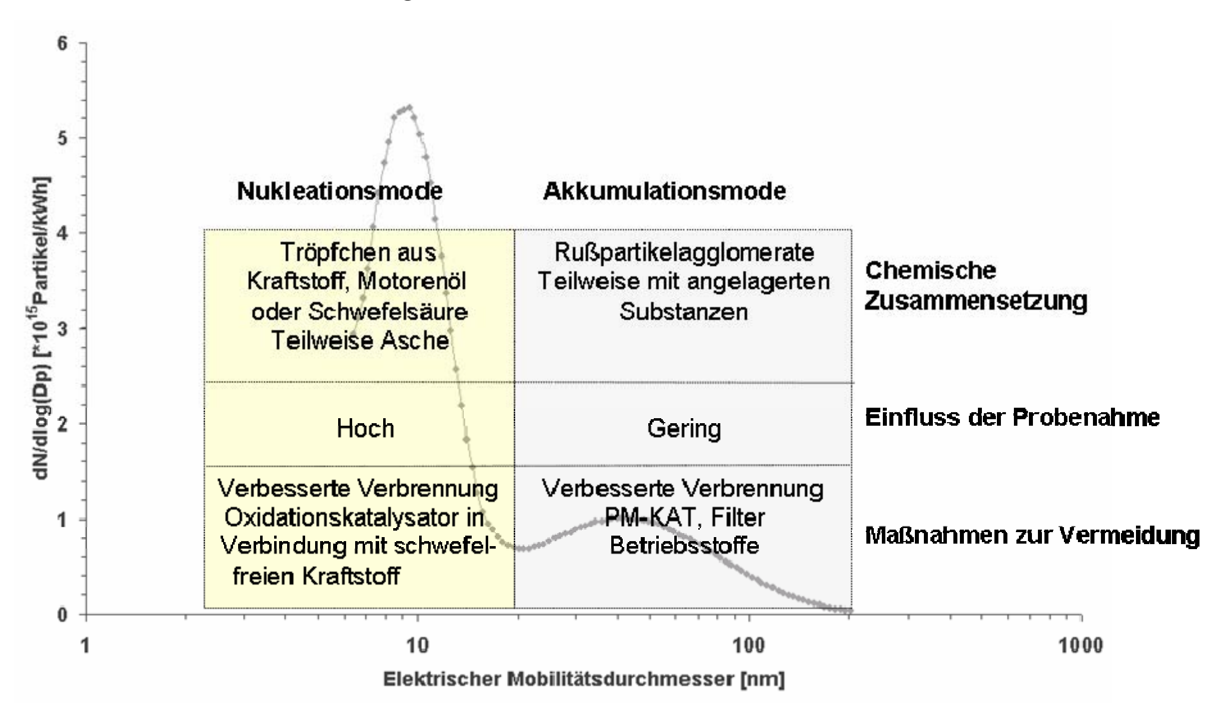


Abbildung 121 Typische bimodale Partikelgrößenverteilung im Nutzfahrzeugdieselmotorabgas im ESC mit Quellen und Maßnahmen zur Minderung

Zum einen die Nukleationsmode im Bereich um 10 nm, die vor oder ohne Oxidationskatalysatoren meist aus un- bzw. teilverbrannten Kohlenwasserstoffen (aus dem Kraftstoff und Motorenöl) besteht. Sowie die Akkumulationsmode im Bereich zwischen 40 und 80 nm, die eigentliche Rußmode. Die Nukleationsmode wird stark beeinflusst von der Art der Probenahme, insbesondere von der Verdünnung. Bei der Unterschreitung eines bestimmten Verdünnungsverhältnisses können die Kohlenwasserstoffe homogen nukleieren. Zusätzlich können Asche-

partikel aus dem Motorenöl als Kondensationskerne dienen. Die toxikologische Wirkung in der Lunge unterscheidet sich aufgrund der unter schiedlichen Zusammensetzung und Löslichkeit von der der Rußmode. Beide Modi sollten deshalb hinsichtlich Ihrer toxikologischen Wirkung getrennt bewertet werden.

In dieser Arbeit vorgestellte verschiedene motorische Maßnahmen (Einspritz-druckerhöhung, Mehrfacheinspritzung, AGR,…) führen zu einer deutlichen Reduzierung der limitierten Emissionen (PM und NO_x).

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Einfluß der Motorenbetriebsstoffe auf das Emissionsverhalten konnte ein deutlicher Einfluß des Aromatengehaltes im Diesel-kraftstoff auf die Rußemission nachgewiesen werden. Verschiedene Motorenöle zeigen hingegen keinen großen Einfluß auf die limitierten Emissionen. Die unter-suchten Motorenöle haben jedoch teilweise einen Einfluß auf die Partikelgrößen-verteilung. Ein höherer Anteil an Additivbestandteilen im Motorenöl führt zu einer Zunahme der Nukleationsmode.

Bei den EuroIV/V-Grenzwerten für Nutzfahrzeuge sind neben rein motorischen Maßnahmen weitere zur Abgasnachbehandlung erforderlich. Trotz guter Ergebnisse hinsichtlich der Partikelreduktion (Abscheideraten über 90 %) sind jedoch zurzeit noch klassische Partikelfiltersysteme im Nutzfahrzeugbereich nicht praxistauglich. Im Hinblick auf die hohe Kilometerleistung von über einer Millionen km, Wartungsfreiheit und geringem Kraftstoffverbrauch sind offene PM-KAT-Systeme den klassischen „Wall-flow“-Rußpartikelfiltern überlegen.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten PM-KAT-Systeme der Fa. EMITEC sind denen von Oberland Mangold hinsichtlich Partikelreduktion überlegen. Oberland-Mangold-Systeme liegen bei etwa 45 % Partikelreduktion während Systeme der vom EMITEC Umsatzraten von etwa 60 % zeigen. PM-KAT-Systeme der Firma EMITEC werden bei der MAN Nutzfahrzeuge als Abgasnachbehandlungssystem für die EuroIV-Grenzwertstufe eingesetzt. Bei beiden Systemen besteht ein Potential die Konvertierungsraten zu erhöhen.

Allgemein ist bei der Charakterisierung von Abgasnachbehandlungsystemen die alleinige Bestimmung der gravimetrischen Gesamtpartikelabscheidung unzureichend. Die Bestimmung der Partikelanzahlgrößenverteilung liefert hier wertvolle Hinweise bezüglich der größenaufgelösten Partikelabscheidung. Weiterhin ist das in dieser Arbeit verwendete PASS-System sehr gut geeignet, sowohl im ESC als auch im ETC, die Kohlenstoffkonversion zu bestimmen.

Zusätzlich ist oft eine differenzierte Partikelanalytik ratsam. Hierbei kann mit den in dieser Arbeit vorgestellten Methoden der organisch löslische und unlösliche Anteil bestimmt werden. Bei Kraftstoffen, die einen Schwefelgehalt von größer 10 ppm aufweisen, sollte zusätzlich der Sulfatanteil in den gravimetrischen Filterproben, die nach einem Abgasnachbehandlungssystem gesammelt wurden, bestimmt werden.

11. Literatur

[1] Dockery, D. W., C. A. Pope, X. Xu, J. D. Spengler, J. H. Ware, M. E. Fay, B. G. Ferris, F. E. Speizer, “An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities”, *New England Journal of Medicine,* **329**, S.1753-1759, 1993

[2] Vedal, S., „Health Effects of Ambient Particles: Lines that Divide “, *J. Air & Waste Manage. Assoc.,* **47**, S.551-581, 1997

[3] Wichmann, H-E., C. Spix, T. Tuch, G. Wölke, A. Peters, J. Heinrich, W. G. Kreyling, J. Heyder, „ Daily Mortality and Fine and Ultrafine Particles in Erfurt, Germany, Part I: Role of Particle Number and Particle Mass “, HEI, Health Effect Institute Research Report 98, Cambridge, USA, 2000

[4] Richtlinie 1999/96/EG, „Richtlinie zur Angleichung der Rechtsvorschriften über Maßnahmen gegen die Emission gasförmiger und luftgetragener Partikel aus Verbrennungsmotoren“, 1999, Europäisches Parlament

[5] Umweltbundesamt, “Hintergrundpapier zum Thema Staub/Feinstaub (PM)“, Berlin, 2005

[6] MAN Nutzfahrzeuge Gruppe, „Grundlagen der Nutzfahrzeugtechnik: Basiswissen Lkw und Bus“, München 2004

[7] Bechmann, O., „Untersuchungen zur Ablagerung von Rußpartikeln aus dem Abgas von Dieselmotoren“, Dissertation, Universität Hannover, 2000

[8] http://www.dieselnet.com/standards/us/hd.html#y2007

[9] Mollenhauer K. (Hrsg.), ”Handbuch Dieselmotoren”, Springer Verlag, Berlin, 1997

[10] Fenimore, C. P., “Studies of Fuel-nitrogen in Rich Flame Gases”, *Proc. Comb. Inst*., **17**,S.661, 1979

[11] Zeldovich, A., „The Oxidation of Nitrogen in Combustions and Explosions“, *Acta Physicochim. USSR*, **21**, 577, 1946

[12] Jacob E., D. Rothe, R. Schlögl, D. S. Su, J.-O. Müller, R. Nießner, C. Adelhelm, A. Messerer, U. Pöschl, K. Müllen, C. Simpson, Z. Tomovic, “Dieselruß: Mikrostruktur und Oxidationskinetik“, H. P. Lenz (Hrsg.), 24. Internationales Wiener Motorensymposium, 15.-16. Mai 2003, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 12, Nr. 539, Band 2, S. 19-45, 2003

[13] Environmental Protection Agency (EPA), „Control of Air Pollution from New Motor Vehicles and New Motor Vehicle Engines, Certification and Test Procedures, Particulate Regulations for Light Duty Vehicles“, US-Federal Register, Vol. 45, No. 43, 3/1980

[14] Jacob, E., W. Gotre, D. Rothe, F. Rammer, K. Richter, „Einfluß des Motorenöls auf die Emissionen von Dieselmotoren mit Abgasnachbehandlung", H. P. Lenz (Hrsg.) 22. Internationales Wiener Motorensymposium, 28.-29.April 2001, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 12, Nr. 455, Band 1, S.286-301, 2001

[15] Kittelson, D. B.,"Engines and Nanoparticles: A Review.", *Journal of Aerosol Science* , **29**, 5/6, S.575-588, 1998

[16] Abdul-Khalek, I. S., D. B. Kittelson, F. Brear, "The Influence of Dilution Conditions on Diesel Exhaust Particle Size Distribution Measurements", *SAE Technical Paper Series*, 1999-01-1142, 1999

[17] Khalek, I., D. B. Kittelson, F. Braer, "Nanoparticle Growth During Dilution and Cooling of Diesel Exhaust: Experimental Investigations and Theoretical Assessment", *SAE Technical Paper Series,* 2000-01-0515, 2000

[18] Vouitsis, E., L. Ntziachristos, Z. Samaras, "Modelling of Diesel Exhaust Aerosol during Laboratory Sampling", *Atmospheric Environment*, **39**, S.1355-1345, 2005

[19] Kim, D.-H., M. Gautam, G. Dinesh, "Modelling Nucleation and Coagulation Modes in the Formation of Particulate Matter inside a Turbulent Exhaust Plume of a Diesel Engine.", *Journal of Colloid and Interface Science*, **249**, S.96-103, 2002

[20] Kim, D.-H., M. Gautam, G. Dinesh, "Parametric Studies on the Formation of Diesel Particulate Matter via Nucleation and Coagulation Modes.", *Journal of Aerosol Science*, **33**, S.1609-1621, 2002

[21] Abdul-Khalek, I. S., D. B. Kittelson, B. R. Graskow, Q. Wie, F. Bear, "Diesel Exhaust Particle Size: Measurement, Issues and Trends", *SAE Technical Paper Series*, 980525, 1998

[22] Mohr, M., L. W. Jaeger, K. Boulouchos, „Einfluss von Motorenparametern auf die Partikel-emission", *MTZ Motortechnische Zeitschrift,* **62**, 9, S.686-692, 2001

[23] Warnatz, J., Maas, U., Dibble, R. W., „Verbrennung", Berlin, Springer Verlag, 2001

[24] Beck, H. A., „Anwendungen der Photoakustischen Spektroskopie in der Prozess- und Umweltanalytik", Dissertation, TU München, 2003

[25] Bockhorn, H., „Soot Formation during Combustion", Berlin, Springer Verlag, 1994

[26] Lahaye, J., G. Prado, „Morphology and Internal Structure of Soot and Carbon Black", in "Particulate Carbon", (Hrsg. D. C. Siegla, G. W. Smith), S.33-55, Plenum Press, New York, USA, 1981

[27] Su, D. S., J.-O. Müller, R. Jentoft, D. Rothe, E. Jacob, R. Schlögl, „Fullerene-like Soot from EuroIV Diesel Engine: Consequences for Catalytic Automotive Control", *Topics in Catalysis*, **30/31**, S.241-245, 2004

[28] Su, D. S., R. E. Jentoft, J.-O. Müller, D. Rothe, E. Jacob, C. Simpson, K. Müllen, A. Messerer, U. Pöschl, R. Nießner, R. Schlögl, “Microstructure and Oxidation Behaviour of EURO IV Diesel Engine Soot: a Comparative Study with Synthetic Model Soot Substances”, *Catalysis Today*, **90**, 1-2, S.127-132, 2004

[29] Pungs, A., H. Bäcker, G. Lepperhoff, „Untersuchungen zur innermotorischen Rußoxidation unter dieselmotorischen Bedingungen“, *MTZ Motortechnische Zeitschrift,* **57**, 11, S.620-625, 1996

[30] Boulouchos, K., “Rußpartikel aus der motorischen Verbrennung”, Tagung Partikelemissionen und Partikelfiltertechnik, HdT Haus der Technik, München, 30.-31. Mai 2000

[31] Eichlseder, H., E. Rechberger, P. Staub, „Der Einfluß des Einspritzsystems auf den Verbrennungsablauf bei DI-Dieselmotoren für Pkw“, 5. Tagung Der Arbeitsprozess des Verbrennungsmotors, Graz, 1995

[32] Klingenberg, H., „Automobile Exhaust Emission Testing Measurement of Regulated and Unregulated Exhaust Gas Components, Exhaust Emission Tests”, Berlin Springer Verlag, 1996

[33] Jacob, E., „Erfassung und Vermeidung von Schadstoffen bei der Stickoxidverminderung in Abgasen“, BMFT, Forschungs- und Entwicklungsprogramm Umweltschutz, Abschlußbericht BMFT Förderkennzeichen 01 VQ294, 1988

[34] Bedienungsanleitung, “Mikrotrol 4”, Nova MMB Messtechnik GmbH, Berlin

[35] User Manual, “Dekati Diluter”, Dekati, Finland, 1999

[36] Institute of Petroleum, „Extraction of the Soluble Organic Fraction (SOF) of Diesel Particulates Collected on Filters – Soxhlet Extraction Method”, IP Method 443/99

[37] Institute of Petroleum, „Analysis of Fuel- and Oil-derived Hydrocarbons in Diesel Particulates on Filters – Gas Chromatography Method“ IP Method 442/99

[38] VDI Richtlinie 2465, Blatt 1, „Messen von Ruß (Immission) Chemisch-analytische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffes nach Extraktion und Thermodesorption des organischen Kohlenstoffes“, 1995

[39] Hirokazu, F., H. Uchihara, I. Asano, M. Adachi, S. Nakamura, M. Ikeda, K. Ishida, „An Alternative Technique for Low Particulate Measurement“, *SAE Technical Paper Series*, 2001-01-0218, 2001

[40] Richter, K., MAN Nutzfahrzeuge Gruppe, Steyr, persönliche Mitteilung, Dezember 2004

[41] Collura, S., N. Chaoui, B. Azambre, G. Finqueneisel, O. Heintz, A. Krzton, A. Koch, J. V. Weber, „Influence of the Soluable Organic Fraction on the Thermal Behaviour, Texture and Surface Chemistry of Diesel Exhaust Soot“, *Carbon*, **43**, S.605-613, 2005

[42] Klingenberg, H., Schürmann, D., “Nicht limitierte Automobil-Abgaskomponenten”, Volkswagen AG, Forschung und Entwicklung, Wolfsburg, 1988

[43] Institute of Petroleum, „Determination of Sulphate and Nitrate in Diesel Particulate Filter Samples“, IP Method 416/96

[44] Vilhunen, J. K., M. Schmeling, L. Rantanen, S. Mikkonen, R. Klockenkämper, D. Klockow, "Trace Element Determination in Diesel Particulates by Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis.", *Mikrochimica Acta*, **131**, S.219-233, 1999

[45] Baron, P., K. Willeke (Ed.), „Aerosol Measurement Principles, Techniques, and Applications", Wiley-Interscience, Second Edition, 2001

[46] Hinds, W. C. „Aerosol Technology Properties, Behaviour, and Measurement of Airborne Particles", Wiley-Interscience, Second Edition, 1998

[47] TSI, Model 3080 Electrostatic Classifier, Instruction Manual, Revision C, St. Paul, USA, 2000

[48] Allen, M. D., O. G. Raabe, "Re-Evaluation of Millikan`s Oil Drop Data for the Motion of Small Particles in Air", *Journal of Aerosol Science*, **6**, S.537-547, 1982

[49] Wiedensohler, A., E. Lütkemeier, M. Feldpausch, C. Helsper, „Investigation of the Bipolar Charge Distribution at Various Gas Conditions", *Journal of Aerosol Science,* **17**, S.413-416, 1986

[50] Fuchs, N. A., "On Stationary Charge Distribution on Aerosol Particles in a Bipolar Ionic Atmosphere", *Geophys. Pura. Appl. ,***56**, S. 185-, 1963

[51] Wiedensohler, A., H. J. Fissan, "Aerosol Charging in High Purity Gases", *Journal of Aerosol Science,* **19**, 7, S. 867-870, 1988

[52] Knutson, E. O., K. T. Whitby, "Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications", *Journal of Aerosol Science,* **6**, S.443-451, 1975

[53] Stolzenburg, M. R., "An Ultrafine Aerosol Size Distribution Measuring System", Dissertation, University of Minesota, USA, 1988

[54] Agarwal, J. K., G. J. Sem, "Generating Submicron Monodisperse Aerosols for Instrument Calibrations", TSI Quartely May/June, TSI , St. Paul, S.5, 1978

[55] TSI, Model 3025A Ultrafine Condensation Particle Counter, Instruction Manual, Revision F, St. Paul, USA, 1998

[56] TSI, Model 3936 SMPS™ Scanning Mobility Particle Sizer, Instruction Manual, Revision I, St. Paul, USA, 2004

[57] Kesten, J., A. Reineking, J. Porstendörfer, „Calibration of a TSI Model 3025 Ultrafine Condensation Particle Counter", *Journal of Aerosol Science and Technology*, **15**, S.107-111, 1991

[58] Haisch, C., Benutzerhandbuch zum Photoakustischen Rußsensor, Prototyp für MAN, München, 2002

[59] ABEME, Abschlußbericht, „Abgaspartikelmessverfahren zur Bewertung von Fahrzeugen mit Minimalemissionen", VFI, Frankfurt, 2003

[60] Adams, K. M., „Real Time in Situ Measurements of Atmospheric Optical Absorption in the Visible via Photoacoustic Spectroscopy. 1. Evaluation of photoacoustic cells", *Applied Optics,* **27**, S.4052-4056, 1988

[61] Petzold, A, R. Niessner, „Photoacoustic Soot Sensor for In-situ Black Carbon Monitoring“, *Applied Physics B*, **63**, S.191-197, 1996

[62] Arnott, W. P., H. Moosmüller, C. F. Rogers, „Photoacoustic Spectrometer for Measuring Light Absorption by Aerosol: Instrument Description“, *Atmospheric Environment*, **33**, S.2845-2852, 1999

[63] Krämer, L., Z. Bozoki, R. Niessner, „Setup, Calibration and Characterisation of a Mobile Photoacoustic Soot Sensor“, *Journal of Aerosol Science*, **31,** Suppl. 1, S.S72-S73, 2000

[64] N. N., „The Measurement of Diesel Exhaust Smoke“, Motor Industry Research Association, England, MIRA-Report, 1965/10, 1965

[65] Richter, K., H. Schlögl, X. Haas, „Korrelationsbeziehungen zur Berechnung der gravimetrisch bestimmten Partikelemission“, Steyr Nutzfahrzeuge, interner Entwicklungsbericht, Nr. 1161, Steyr, Österreich, 1993

[66] Achenbach, T., F. Bauer, W. Held, „Formel zur Berechnung der Partikelemission im 13-Stufen-Zyklus für Euro3 Motoren“, MAN interner Versuchsbericht, TEA-N, 141/01, Nürnberg, 2001

[67] Jacob, E., N. D'Alfonso, A. Döring, S. Reisch, D. Rothe, R. Brück, P. Treiber, „PM-KAT: Nichtblockierende Lösung zur Minderung von Dieselruß für EuroIV-Nutzfahrzeugmotoren“, H.P. Lenz (Hrsg.), 23. Internationales Wiener Motorensymposium, 25.-26. April 2002, Band 2: Fortschritt-Berichte VDI Reihe 12 Nr. 490 Düsseldorf: VDI-Verlag 2002, 196-216

[68] van Setten, B. V., “Development of a Liquid Catalyst for Diesel Soot Oxidation”, Dissertation, TU Delft, 2001

[69] Howitt, J. S., M. R. Montierth, „Cellular Ceramic Diesel Particulate Filter“, *SAE Technical Paper Series*, 810114, 1981

[70] Opris, C. N., Johnson, ”A 2-D Computational Model Describing the Flow and Filtration Characteristics of a Ceramic Diesel Particulate Trap”, *SAE Technical paper*, 980545, 1998

[71] Saggio-Woyansky, C., E. Scott, W. P. Minnear, “Processing of Porous Ceramics”, *Am. Ceram. Soc. Bull*. **71**, S.1674-1682, 1992

[72] Mizrah, T., A. Maurer, L. Gauckler, J. P. Gabathuler, „Open-pore Ceramic Foam as Diesel Particulate Filter“, *SAE Technical Paper Series*, 890172, 1989

[73] Erben, E., W. Schmiedeck, W. D. Klaunig, E. M. Reichle, „Untersuchung zur Verminderung der Dieselpartikelemission von Nutzfahrzeugen mit Schaumkeramik“, *MTZ Motortechnische Zeitschrift*, **49**, S.511-512, 1988

[74] Gabathuler, J. P., T. Mizrah, L. Eckert, A. Fischer, P. Käser, A. Maurer, „New Developments of Ceramic Foam as Diesel Particulate Filter“, *SAE Technical Paper Series*, 910325, 1991

[75] Tutko, J. J., S. S. Lestz, J. W. Brockmeyer, J. E. Dore, “Feasibility of Ceramic Foam as Diesel Particulate Trap”, *SAE Technical Paper Series*, 840073, 1984

[76] Helferich, R., K. Yoshida, K. Ogasawara, „Regeneration Performance of a Catalysed Versus a Non Catalysed Ceramic Membrane Diesel Particulate Trap", *SAE Technical Paper Series*, 910327, 1991

[77] Frei, O., M. Frish, V. Bodmer, T. Mizrah, „Ceramic Foam for Filters for Cleaning Exhaust Gases of Diesel Engines", US Patent 4965101, 1990

[78] Hardenberg, H. O., „Urban Bus Application of a Ceramic Coil Particulate Trap", *SAE Technical Paper Series,* 870011, 1987

[79] Döring, A., E. Jacob, „Verfahren und Vorrichtung zur Abscheidung von Feinstpartikeln aus dem Abgas von Brennkraftmaschinen", Deutsche Patentschrift DE19934932, 1999

[80] Brück, R., P. Hirth, M. Reizig, P. Treiber, J. Breuer, „Metal Supported Flow-Through Particulate Trap, a Non-Blocking Solution", *SAE Technical Paper Series*, 2001-01-1950, 2001

[81] Cooper, B. J., J. E. Thoss, "Role of NO in Diesel Particulate Emission Control", *SAE Technical Paper Series*, 890404, 1989

[82] Jacob, E., A. Döring, U. Graf, M. Harris, B. Hupfeld, " GD-KAT: Abgasnachbehandlungs-system zur simultanen Kohlenstoffpartikel-Oxidation und NOx-Reduktion für Euro 4/5-Nfz-Dieselmotoren." 21. Internationales Wiener Motorensymposium, VDI Fortschrittberichte, Reihe 12, Nr. 420, Band 2, S.311-329, 2000

[83] Jacob, E., MAN Technologie, „Erfassung und Vermeidung von Schadstoffen bei der Stickoxidverminderung in Abgasen", BMFT-Abschlussbericht, 01 VQ 294, S.61-62, 1988

[84] Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen, „Instationär-SCR", FVV-Forschungsbericht, Heft 506, Frankfurt, 1992

[85] Jacob, E., MAN Nutzfahrzeuge AG, „Vorrichtung zur katalytischen NOx-Reduktion", Europäisches Patent, EP 0 487 886, 1990/94, EP 0 555 746, 1992/97

[86] Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen, „Harnstoff-SCR", FVV Forschungs-bericht, Heft 650,Frankfurt, 1997

[87] Jacob, E., G. Emmerling, A. Döring, U. Graf, M. Harris, B. Hupfeld, „NO_x- Verminderung für Nutzfahrzeugmotoren mit Harnstoff-SCR-Kompaktsystemen (Gesteuerter Diesel-Katalysator, GD-KAT)", 19. Wiener Motorensymposium, Wien 1998

[88] Mathis, U., M. Mohr, R. Zenobi, "Effect of Organic Compounds on Nanoparticle Formation in Diluted Diesel Exhaust.", *Atmospheric Chemisty and Physics*, **4,** S.227-265, 2004

[89] Sakurai, H., H. J. Tobias, K. Park, D. Zarling, K. S. Docherty, D. B. Kittelson, P. H. McMurry, P. J. Ziemann, "On-line Measurements of Diesel Nanoparticle Composition and Volatility." *Atmospheric Environment*, **37**, S.1199-1210, 2003

[90] Gruber, M., „Charakterisierung partikelförmiger Emissionen beim Dieselmotor und Untersuchung von Verminderungsmaßnahmen", Dissertation, TU Wien, 2002

[91] Illini, B., „Vertiefende theoretische und praktische Untersuchungen über Entstehung und Messung von Partikeln im Abgas von Dieselmotoren", Dissertation, TU Wien, 2002

[92] Vogt, R., V. Scheer, R. Casati, “Partikel im Abgas von Dieselkraftfahrzeugen: Untersuchungen am Rollenprüfstand und in der realen Abgasfahne”, AVL Forum Partikelemissionen 2002, 24./25. September 2002, S.80-87, Nürnberg

[93] Sauter, J., Forschungsarbeit Nr 279, VDI, Verlag, 1926

[94] H. Eichlseder, H., E. Rechberger, P. Staub, „Der Einfluss des Einspritzsystems auf den Verbrennungsablauf bei DI-Dieselmotoren“, 5. Tagung „Der Arbeitsprozess des Verbrennungsmotors“, S.343-362, Graz, September 1995

[95] Rothe, D., J. Lorenz, R. Lämmermann, E. Jacob, L. Rantanen, R. Linnaila, „New BTL Diesel Reduces Effectively Emissions of a Modern Heavy Duty Engine“, 5th International Colloquium Fuels, Technische Akademie Esslingen, Proceedings 2005, W. J. Bartz, (Hrsg.), S. 99-101, 2005

[96] Lorenz, J., D. Rothe, R. Lämmerman, R. v. Hoerner, “Emissionsverhalten verschiedener Dieselkraftstoffe an einem Euro4-D0834-LF“, MAN interner Versuchsbericht, MTV 306/05, Nürnberg, 2005

[97] Rothe, D., G. Emmerling, R. v. Hoerner, “Untersuchung des Einflusses verschiedener Motorenöle auf die Partikelgrößenverteilung und Rußkonzentration im Abgas”, MAN interner Versuchsbericht, MTV 306/04, Nürnberg, 2004

[98] Neeft, J. P. A., M. Makee, J. A: Moulijin, "Catalytic Oxidation of Carbon Black - I. Activity of Catalysts and Classification of Oxidation Profiles.", *Fuel*, **77**, S.111-119, 1997

[99] Maricq, M. M., R. E. Chase, N. Xu, P. M. Laing, "The Effects of the Catalytic Converter and Fuel Sulfur Level on Motor Vehicle Particulate Emissions: Light Duty Diesel Vehicles.", *Environmental Science & Technology*, **36,** S.283-289, 2002

[100] Richter, K., W. Gotre, R. Barbour, W. Kuddlich, S. Knittel, „Fuel Detergent Benefits in Modern Heavy Duty Diesel Vehicle Operating on S-Free Diesel”, 5th International Colloquium Fuels, Technische Akademie Esslingen, Proceedings 2005, W. J. Bartz, (Hrsg.), S.113-120, 2005

[101] Kolke, R., K. Schrewe, S. Steigert, „Partikelfilter und deren Beitrag zur Emissionsminderung von Dieselfahrzeugen“, 3. Internationales Forum Abgas und Partikelemissionen, AVL Deutschland, 14./15. September 2004, S. 261-273, 2004

[102] Müller, K., H.-P. Frisse, W. Suter, R. Schernewski, L. Thüner, B. Reinsch, „Das Bosch Diesel-Partikelfilter – Ein neues Konzept auf Sintermetallbasis“, 3. Internationales Forum Abgas und Partikelemissionen, AVL Deutschland, 14./15. September 2004, S. 275-285, 2004

[103] Skillas, G., Z. Qiuan, U. Baltensperger, U. Matter, H. Burtscher, "The Influence of Additives on the Size Distribution and Composition of Particles Produced by Diesel Engines.", *Combustion Sci. Technol.*, **154,** S.259-273, 2000

[104] Burtscher, H., U. Matter, “Particle Formation Due to Fuel Additives”, *SAE Technical Paper Series*, 2000-01-1883, 2000

[105] Rothe, D., G. Emmerling, R. v. Hoerner, “PM-KAT am D2866 LF30/31”, MAN interner Versuchsbericht, MTV 303/04, Nürnberg, 2004

[106] Rothe, D., F.I Zuther, E. Jacob, A. Messerer, U. Pöschl, R. Niessner, C. Knab, M. Mangold, C. Mangold, “New Strategies for Soot Emission Reduction for HD Vehicles”, *SAE Technical Paper Series*, 2004-01-3024, 2004

[107] Messerer, A, D. Rothe, U. Pöschl, R. Niessner, “Advances in the Development of Filterless Soot Deposition Systems for the Continuous Removal of Diesel Particulate Matter”, *Topics in Catalysis*, **30/31**, S.247-250, 2004

[108] Reisch, S., N. D’Alfonso, R. v. Hoerner, „Vorauslegung eines fahrzeugtauglichen PM-KAT Systems“, MAN interner Versuchsbericht, MTV 306/02, Nürnberg, 2002

[109] Rothe, D., A. Pappenheimer, N. D’Alfonso, R. v. Hoerner, „PM-KAT im TG1 SD am D0836 LF 40“, MAN interner Versuchsbericht, MTV 305/04, Nürnberg, 2004

[110] Rothe D., A. Pappenheimer, R. Lämmerman, E. Jacob, „Ein Abgasnachbehandlungs-system für Euro 4 bei Nutzfahrzeugmotoren“, MTZ Motortechnische Zeitschrift, 66, Heft Juni, S. 444-459, 2005

[111] Messerer, A., U. Pöschl, R. Nießner, R. Schlögl, D. S. Su, J.-O. Müller, K. Müllen, C. Simpson, Z. Tomovic C. Knab, M. Mangold, D. Rothe, E. Jacob, “Katalytisches System zur filterlosen kontinuierlichen Rußpartikelverminderung für Fahrzeugdieselmotoren (PM-KAT)“, Endbericht, Forschungsprojekt 430/00 der bayerischen Forschungsstifftung, München, 2005

[112] Panne, U., R. Neuhauser, M. Theisen, H. Fink, R. Niessner, “Analysis of Heavy Metal Aerosols on Filters by Laser-induced Plasma Spectroscopy”, *Spectrochim. Acta B*, **56**, S.839-850, 2001

[113] Theisen, M., „Quellidentifizierung und Luftstaubanalytik unter Verwendung von Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie“, Dissertation, Technische Universität München, 1999

[114] Baumann, H., „Accelerated Solvent Extraction (ASE) von Dieselpartikeln: Extraktion des Sulfatanteils aus der organisch unlöslichen Phase (INSOF).“ MAN interne Anweisung, MTWV, Nürnberg, TUC 23.002, 2004

[115] Rothe, D., S. Kamm, H. Baumann, E. Jacob, R. Niessner, U. Pöschl, „Determination of the Sulfate Content of Diesel Exhaust Particulate Matter“, *Journal of Aerosol Science*, **32**, Suppl.1, S.S75-S76, 2001

[116] Baumann, H., „Accelerated Solvent Extraction (ASE) von Dieselpartikeln: Bestimmung der organisch löslichen Phase (SOF).“ MAN interne Anweisung, MTWV, Nürnberg, TUC 23.001, 2004

[117] Evans, D. E., R. M. Harrison, J. G. Ayres, “The Generation and Characterisation of Elemental Carbon Aerosols for Human Challenge Studies.”, *Journal of. Aerosol Science*, **34**, S.1023–1041, 2003

[118] Muckenhuber, H., H. Grothe; "The Reaction Between Soot and NO_2 – Investigation on Functional Groups using TPD-MS", *Topics in Catalysis*, **30/31**, S.287-291, 2004

[119] Carbon Black, Product Information, Printex XE2, PI 125.1E

[120] Kotzick, R., U. Panne, R. Niessner, „Changes in Condensation Properties of Ultrafine Carbon Particles Subjected to Oxidation by Ozone“, *Journal of Aerosol Science*, **28**, S.725-735, 1997

[121] Dronia, E., “Experimentelle Untersuchungen zur simultanen Rußpartikeldeposition und –oxidation unter relevanten Betriebsbedingungen für Nutzfahrzeugabgassysteme“, Diplomarbeit, München, 2003

[122] Thalhammer, A., “Experimentelle Untersuchung und Modellbildung zum Oxidations-verhalten von Real- sowie Modellrußen auf neu entwickelten Katalysatorträgerstrukturen”, Diplomarbeit, München, 2004

[123] Arthur, J. R., H. F. Ferguson, K. Lauber, “Comparative Rates of Slow Combustion of Carbon in Oxygen and Nitrogen Dioxide”, *Nature*, **178**, S. 4526, 1956

[124] Cooper, B. J., J. E. Thoss, “Role of NO in Diesel Particulate Emission Control”, *SAE Technical Paper Series*, 890404, 1989

[125] Teraoka, Y., K. Nakano, S. Wenfeng, K. Shuichi, "Simultaneous Catalytic Removal of Nitrogen Oxides and Diesel Soot Particulate over Perovskite-related Oxides.", *Catalysis Today* , **27**, S.107-113, 1996

[126] Neeft, J. P. A., O. P. v. Pruissen, M. Makkee, J. A. Moulijn, "Catalysts for the Oxidation of Soot from Diesel Exhaust Gases II. Contact between Soot Catalysts under Practical Conditions.", *Applied Catalysis B*, **12**, S. 21-31, 1997

[127] Trawczynski, J. ,"Catalytic Combustion of Soot.", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **63**, S.41-45, 1998

[128] Querini, C. A., M. A. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U. A. Sedrán, E. E: Miró, "Catalytic Combustion of Diesel Soot Particles. Activity and Characterisation of Co/MgO and Co, K/MgO Catalysts.", *Applied Catalysis B: Environmental*, **15**, S.5-19, 1998

[129] Oi-Uchisawa, J., A. Obuchi, R. Enomoto, J. Xu, T. Namba, S. Liu, S. Kushiyamal, "Oxidation of Carbon Black over Various Pt/MO_x/SiC Catalysts.", *Applied Catalysis B: Environmental*, **32**, S.257-268, 2001

[130] Liu, S., A. Obuchi, J. Uchisawa, T. Nanba, S. Kushiyama, "An Exploratory Study of Diesel Soot Oxidation with NO_2 and O_2 on Supported Metal Oxide Catalysts.", *Applied Catalysis B: Environmental*, **37**, S.309-319, 2002

[131] Pisarello, M. L., V. Milt, M. A. Peralta, C. A. Querini, E. E. Miró, "Simultaneous Removal of Soot and Nitrogen Oxides from Diesel Engine Exhaust.", *Catalysis Today* ,**75**, S.65-470, 2002

[132] Setiabudi, A., B. A. A. L. van Setten, M. Makkee, J. A.. Moulijn, "The Influence of NO_x on Soot Oxidation Rate: Molten Salt Versus Platinum.", *Applied Catalysis B: Environmental*, **35**, S.159-166, 2002

[133] Ahlström, F. A., I. C. U. Odenbrand, “Combustion Characteristics of Soot Deposits from Diesel Engines”, *Carbon*, **27**, S.475-483, 1989

[134] Gilot, P., P. Bonnefoy, F. Marcuccilli, G. Prado, “Determination of Kinetic Data for Soot Oxidation. Modelling of Competition Between Oxygen Diffusion and Reaction During Thermogravimetric Analysis.”, *Combustion and Flame* **95**, S.87-100, 1993

[135] P. Bonnefoy, P. Gilot, B. R. Stanmore, G. Prado, “A Comparative Study of Carbon Black and Diesel Soot Reactivity in the Temperature Range 500-600°C - Effect of Additives”,*Carbon*, **32,** S.1333-1340, 1994

[136] Lur'e, B. A., A. V. Mikhno, “Interaction of NO_2 with Soot”, *Kinetics and Catalysis*, **38**, S.535-543, 1997

[137] Choi, K.-Y., N. Cant, D. L. Trimm, “Gasification of Carbonaceous Particulates“, *J. Chem. Technol. Biotechnol*., **71**, S.57-60, 1998

[138] Ehrenburger, P., J. F. Brilhac, Y. Drouillot, V. Logie, P. Gilot, "Reactivity of Soot with Nitrogen Oxides in Exhaust Stream.“, *SAE Technical Paper Series*, 2002-01-1683, 2002.

[139] Ciambelli, P., V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, “Deep Filtration and Catalytic Oxidation: An Effective Way for Soot Removal”, *Catalysis Today*, **73**, S.363-370, 2002

[140] Jacquot, F., V. Logie, J. F. Brilhac, P. Gilot, "Kinetics of the Oxidation of Carbon Black by NO_2 Influence of the Presence of Water and Oxygen", *Carbon*, **40**, S.335-343, 2002

[141] Walde, F., „Untersuchung der chemischen Deaktivierung von Dieselabgaskatalysatoren an einem dafür entwickelten Modellgasprüfstand“, Diplomarbeit, FH Nürnberg, 2004

[142] Bedienungsanleitung des FTIR IFS 66/S, Bruker Optics, Ettlingen

[143] Messerer, A. ,” Beitrag zur Entwicklung eines Verfahrens zur kontinuierlichen Rußpartikel-deposition und –oxidation im Abgasstrang von Nutzfahrzeugen”, München, Dissertation, 2005

[144] Yezerets, A., N. W. Currier, H. Eadler, S. Popuri, A. Suresh, "Quantitative Flow-Reactor Study of Diesel Soot Oxidation Process," *SAE Technical Paper Series*, 2002-01-1684, 2002